

**Anharmonische thermische Schwingungen
und Ionenleitung in Lanthantrifluorid**

**-ein Beispiel zur Strukturanalyse
an merohedrisch verzwilligten Kristallen**

Disbui. München

Andreas Belzner

1988





Digitized by the Internet Archive
in 2026

Anharmonische thermische Schwingungen
und Ionenleitung in Lanthantrifluorid

- ein Beispiel zur Strukturanalyse
an merohedrisch verzwilligten Kristallen

Inauguraldissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Geowissenschaften
der Ludwig-Maximilians Universität München

vorgelegt von
Andreas Belzner
aus München

München, den 10. Februar 1988

1. Berichterstatter : Prof. Dr. H. Schulz

2. Berichterstatter : Prof. Dr. F. Frey

Datum der mündlichen Prüfung : 27. April 88

INHALTSVERZEICHNIS

1. Zusammenfassung	1
2. Voraussetzungen der Arbeit	2
2.1. Tysonit - Struktur und Verzwillingung	2
2.2. Feste Ionenleiter	6
2.2.1. Eigenschaften und Anwendungen	6
2.2.2. Strukturelle Voraussetzungen	7
2.3. Anharmonische Temperaturfaktoren	9
2.3.1. Ionenleitung und Kerndichten	9
2.3.2. Die harmonische Verteilungsfunktion	10
2.3.2. Die anharmonische Verteilungsfunktion	10
2.3.4. Effektive Ein-Teilchen Potentiale	12
2.3.5. Das verwendete Programm	12
3. Merohedrische Verzwillingung	13
3.1. Definition	13
3.2. Kohärenz der Überlagerten Reflexe	14
3.2.1. Kohärente Überlagerung	14
3.2.2. Inkohärente Überlagerung	14
3.3. Auswertung von Beugungsdaten	16
3.3.1. Teildatensätze und "Entzwillingung"	16
3.3.2. Verfeinerung von "Zwillingsdaten"	18
3.4. Formalismus der "Zwillings-Verfeinerung"	20
3.4.1. Definitionen	20
3.4.2. Kohärente Überlagerung	21
3.4.3. Inkohärente Überlagerung	22
4. Daten	26
4.1. Übersicht	26
4.2. Volumenverhältnisse und Domänenengrößen	29
4.3. Intensitätsstatistik	30
4.4. Die Hochtemperaturdaten	33
4.4.1. Verwendbarkeit	33
4.4.2. Messung der Hochtemperaturdaten	34
4.4.2.1. Röntgendaten R-520	34
4.4.2.2. Neutronendaten N-700	35
4.4.3. Experimentelle Probleme und Lösungsmöglichkeiten	37

5.	Zur Auswertung	39
5.1.	Verfeinerung - Allgemeines	39
5.2.	Auswertung der Hochtemperaturdaten	41
5.2.1.	Röntgendaten R-520	41
5.2.2.	Neutronendaten N-700	42
6.	Das harmonische Strukturmodell für LaF_3	51
6.1.	Parameter aus Raumtemperatur-Daten	51
6.2.	Parameter aus den Hochtemperatur-Daten	53
6.3.	Bindungsabstände	56
6.4.	Thermische Ellipsoide	58
7.	Geometrie der Diffusion in LaF_3	62
7.1.	Vorbemerkung	62
7.2.	Diffusionswege entlang C	62
7.3.	Diffusionswege senkrecht C	65
7.3.1.	Die harmonische Fluor(1)-Pdf	65
7.3.2.	Koordination und Flaschenhalse	65
7.3.3.	Mögliche Diffusions-Schritte	68
7.4.	Vorschlag für Haupt-Diffusionswege senkrecht C	70
7.5.	Ein alternativer Vorschlag	72
8.	Interpretation anharmonischer Pdf's - Allgemeines	76
8.1.	Verfeinerung anharmonischer Temperaturfaktoren	76
8.2.	Beurteilung von "Pdf"s	77
8.2.1.	Abbrucheffekte	77
8.2.2.	Einfluß statistischer Fehler	79
8.2.3.	Einfluß systematischer Fehler	79
8.2.4.	Kriterien	80
8.3.	Allgemeines zu den graphischen Darstellungen	81
9.	Anharmonische Pdf's aus den Neutronendaten	84
9.1.	Raumtemperatur-Pdf's	84
9.1.1.	Gang der Verfeinerung	84
9.1.2.	Darstellung und Interpretation	86
9.1.3.	Zusammenfassung	95
9.2.	Hochtemperatur-Pdf's	96
9.2.1.	Gang der Verfeinerung	96
9.2.2.	Darstellung und Interpretation	98
9.2.3.	Zusammenfassung	106

10.	Diskussion älterer Ergebnisse zur Diffusion in LaF_3	107
10.1.	Kernmagnetische Resonanz an ^{19}F Fluor	107
10.1.1.	Methode	107
10.1.2.	Ergebnisse und Diskussion	108
10.2.	Leitfähigkeitsmessungen	113
10.2.1.	Methode	113
10.2.2.	Ergebnisse und Diskussion	114
11.	Weitere Ergebnisse aus den Röntgendaten	120
11.1.	Bestimmung von Kerndichten aus Röntgendaten	120
11.2.	Anharmonische Raumtemperatur Pdf's	122
11.3.	Anharmonische Hochtemperatur Pdf's	128
11.4.	Differenz-Fourier-Synthesen	130
	Literaturverzeichnis	132

Anhang

A1	Programmstruktur	136
A1.1.	Allgemeines	136
A1.2.	Speicherplätze	139
A1.3.	Zwillingsverfeinerung im System "Prometheus"	140
A2	Testrechnungen	145
A2.1.	Fehlerfreie Testdaten	145
A2.2.	Testdaten mit Zufallsfehlern	146
A2.2.1.	Verfahren	146
A2.2.2.	R-Werte und Goodness of Fit	149
A2.2.3.	Standardabweichungen	150
A2.2.4.	Pdf's aus Testverfeinerungen	153
A3	Parameter für LaF_3	157
A4	Bestimmung des Extinktionsparameters aus Kontrollintensitäten	160

1. Zusammenfassung

Mit dieser Arbeit weisen wir nach, daß anharmonische Temperaturfaktoren auch aus Beugungsdaten bestimmt werden können, die an verzwilligten Kristallen gemessen wurden. Mit den anharmonischen Temperaturfaktoren läßt sich die räumliche Verteilung der Atomkerne in einer Struktur detaillierter beschreiben, als mit den konventionellen harmonischen Temperaturfaktoren.

Als Beispiel interessiert uns der Fluorionenleiter Lanthantrifluorid. Aus einer geometrischen Betrachtung der Struktur leiten wir Aussagen über die Diffusionswege der Fluorionen in LaF_3 ab. Dabei stützen wir uns auf Strukturverfeinerungen mit Neutronen- und Röntgendaten. Die Daten waren bereits von anderen Autoren gemessen worden - bei 973 K mit Neutronenstrahlung, bei 793 K mit Röntgenstrahlung und bei Raumtemperatur mit beiden Arten von Strahlung.

Aus den Neutronendaten erhalten wir ein schlüssiges Bild für die Verteilung der Ionen in der LaF_3 -Struktur. Damit haben wir zusätzliche experimentelle Hinweise auf die Diffusionswege der Fluorionen. Auch aus Röntgendaten können noch bezeichnende Einzelheiten der Fluor-Verteilung bestimmt werden.

Ein Programm zur Anpassung anharmonischer Temperaturfaktoren an Beugungsdaten lag uns bereits vor. Wir haben dieses Programm erweitert, so daß es bei allen denkbaren merohedrischen und pseudo-merohedrischen Verzwilligungen angewandt werden kann. Damit sind aus den überlagerten Intensitäten Ergebnisse zu erhalten, die mit denen aus Einkristalldaten ohne Weiteres verglichen werden können - auch bezüglich der anharmonischen Temperaturfaktoren. Das haben wir auch an Modellrechnungen nachgeprüft.

2. Voraussetzungen der Arbeit

2.1. Tysonit - Struktur und Verzwillingung

"Tysonit" ist ein Mischkristall von CeF_3 und LaF_3 , der als natürliches Mineral vorkommt, meistens in Granitpegmatiten als Begleiter anderer Mineralien seltener Erden (GMELIN 1984). Reine LaF_3 -Kristalle der gleichen Struktur werden aus der Schmelze gezüchtet (GMELIN 1976).

Wirtschaftliche Bedeutung hat dieses Material in der Lasertechnik als Wirtsgitter für die Ionen beispielsweise von Praseodym, Neodym und Erbium (GMELIN 1976). Auch in der Physik wurde es als festes Lösungsmittel für Ionen anderer seltener Erden verwendet, wenn Spektren dieser Ionen untersucht wurden (z.B. JONES u. a. 1959; BAKER u. RUBINS 1961; SOLOMON u. MUELLER 1963; YEN u. a. 1964; CASPERS u. a. 1965).

Die Struktur von LaF_3 selbst wurde zum Gegenstand vieler Arbeiten, seit SHER u. a. (1966) entdeckten, daß LaF_3 ein Fluorionenleiter ist. Mit einer Leitfähigkeit von etwa $2 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ bei Zimmertemperatur wird einer der höchsten Werte gemessen, die für Fluorionenleiter bekannt sind (ROOS u. a. 1983). An Abbildung 36, Seite 114 ist abzulesen, wie sich die Leitfähigkeit von LaF_3 mit steigender Temperatur entwickelt. Oberhalb von 700 K steigen die Werte besonders steil an, weil hier die Aktivierungsenergie mit 0.8 eV recht hoch ist.

OFTEDAL (1929) beschäftigte sich als erster mit der Tysonitstruktur. Er gab ein Modell mit der hexagonalen Raumgruppe $P6_3\text{mcm}$ und zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle an.

Dieses Modell idealisiert die Struktur. Tatsächlich ist die Elementarzelle dreimal größer - wie in Abbildung 1 eingezeichnet. Oftedal selbst hatte das bereits an schwachen Überstruktur-Reflexen auf Beugungsaufnahmen bemerkt. Er vermutete, daß kleine Verschiebungen der Fluoratome dafür verantwortlich seien, und schlug ein Strukturmodell mit ebenfalls der Raumgruppe $P6_3mc$ vor (OFTEDAL 1931).

Indices und Koordinaten für die beiden Achsensysteme in Abbildung 1 transformieren sich nach den Gleichungen (1a) bis (1d). $(\underline{A}, \underline{B})_h$ und $(x, y)_h$ beschreiben die Idealstruktur, $(\underline{A}, \underline{B})_t$ und $(x, y)_t$ die Realstruktur.

$$\begin{aligned}
 (1a) \quad & (\underline{A}, \underline{B})_t = (1, -1 / 1, 2) * (\underline{A}, \underline{B})_h \\
 (1b) \quad & (x, y)_t = 1/3 * (2, -1 / 1, 1) * (x, y)_h \\
 (1c) \quad & (\underline{A}, \underline{B})_h = 1/3 * (2, 1 / -1, 1) * (\underline{A}, \underline{B})_t \\
 (1d) \quad & (x, y)_h = (1, 1 / -1, 2) * (x, y)_t
 \end{aligned}$$

Das Strukturmodell, das wir in dieser Arbeit benutzen, wurde unabhängig voneinander von MANSMANN (1964), (1965) und ZALKIN u. a. (1966) gefunden. Die Elementarzelle, Oftedals große Zelle, enthält sechs Formeleinheiten. Die Raumgruppe ist trigonal - $P\bar{3}c1$. Abbildung 2 zeigt die Projektion auf die $\underline{AB}$ -Fläche. Parameter mit Zahlenwerten, Abstände etc. für dieses Strukturmodell sind in Kapitel 6 angegeben.

Neben dem trigonalem Strukturmodell wurden bis in die letzten Jahre andere Modelle mit hexagonaler Symmetrie diskutiert. Bei GMELIN (1976) S.50ff sind die einzelnen Vorschläge mit Diskussionbeiträgen bis in das Jahr 1976 angegeben.

ZALKIN u.a. (1966) hatten bereits im voraus erkannt, worauf diese Unklarheit beruhte : Die Kristalle könnten über eine Drehung von 60° um die $\underline{C}$ -Achse verzwillingt sein.



Die Drehung überlagert jeden Reflex (H,K,L) des einen Individuums genau mit einem Reflex $(-K,H+K,L)$ des anderen. Der ist äquivalent mit (K,H,L) , aber nicht mit (H,K,L) . Eine Aufspaltung der Reflexe ist dabei nicht zu erkennen. Wenn beide Zwillingsorientierungen in gleichen Anteilen vorliegen, dann kann der Kristall hexagonale Symmetrie vortäuschen. Man spricht hier von "merohedrischer Verzwillingung". Darüber ist in Kapitel 3 mehr gesagt.

Besonders Autoren, die mit Neutronenbeugung größere Kristallvolumina untersuchten, gaben hexagonale Raumgruppen für LaF_3 an (DE RANGO u.a. 1966; GREGSON u. a. 1983). Dagegen ließ eine Analyse von Neutronen-Pulverdaten eher auf die trigonale Raumgruppe schließen. Hier muß nämlich ohnehin in die Rechnung mit einbezogen werden, daß im Präparat alle möglichen Orientierungen vorliegen (CHEETHAM u. a. 1976)

Die Diskussion wurde durch zwei Arbeiten aus den Jahr 1985 entschieden : MAXIMOV u. SCHULZ (1985) und ZALKIN u. TEMPLETON (1985). Beide Gruppen verfeinerten "Einkristall"-Daten, wobei sie aber berücksichtigten, daß im Beugungsbild nicht-äquivalente Intensitäten überlagert sein könnten. So wiesen sie nach, daß das trigonale Strukturmodell auch mit den bis dahin gemessenen Neutronendatensätzen besser vereinbar ist, als alle hexagonalen Modelle.

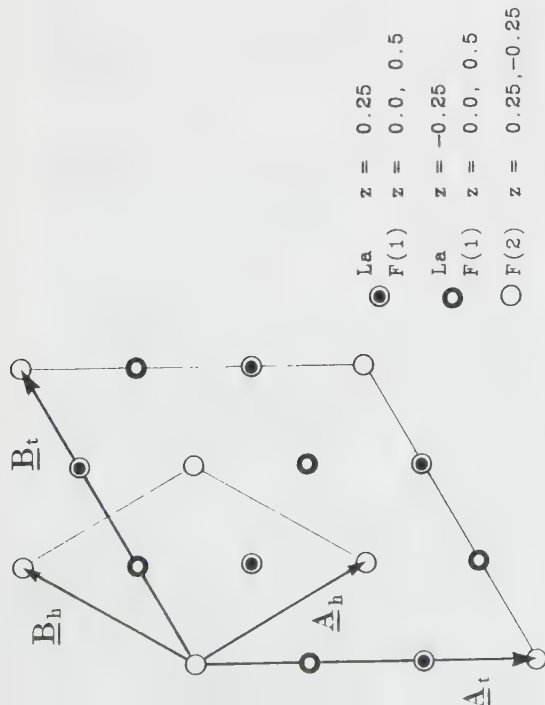


Abbildung 1

Die idealisierte LaF_3 -Struktur

- längs $\underline{C}$ projiziert

Um diese Idealstruktur vollständig zu beschreiben, genügt die kleinere der darin eingezeichneten Elementarflächen. Die Vektoren $\underline{A}_t$ und $\underline{B}_t$ spannen eine dreifach größere Elementarfläche auf. Das ist die $\underline{A}$ - $\underline{B}$ -Elementarfläche der Realstruktur von LaF_3 - siehe Abbildung 2.

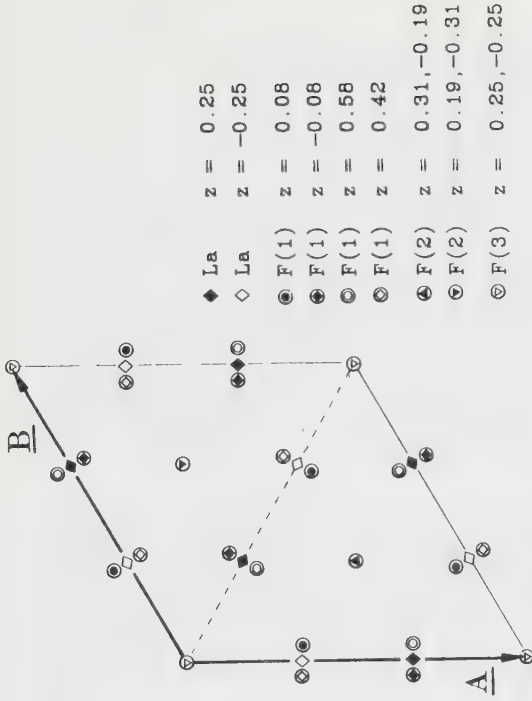


Abbildung 2

Die trigonale LaF_3 -Struktur

- längs $\underline{C}$ projiziert

Die Projektionen der Lanthan- und Fluor(1)-Ionen fallen nicht mehr aufeinander. Fluor(1)- und Fluor(2)-Ionen sind auch senkrecht zur Projektionsebene aus den Lagen der idealisierten Struktur verschoben. Die Translationsperiode längs $\underline{C}$ verändert sich dadurch nicht.

2.2 Feste Ionenleiter

2.2.1. Eigenschaften und Anwendungen

"Feste Ionenleiter" sind kristalline Substanzen, in denen eine der Ionenarten, aus denen sie bestehen, leicht diffundieren kann, in Einzelfällen auch mehrere. In der Mehrzahl der bekannten Fälle sind das Kationen, hier wiederum meistens die der einwertigen Übergangs- oder Alkalimetalle: Lithium in LiN_3 , Silber in verschiedenen Silberhalogeniden und so fort. Es können aber auch Anionen sein, wie Sauerstoff in ZrO_2 , Fluor in PbF_2 oder eben LaF_3 .

Man spricht von "schnellen" - oder "Super-Ionenleitern", wenn deren Leitfähigkeiten größer als $1 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ sind. LaF_3 ist ab etwa 875 K ein schneller Ionenleiter. Aus der Leitfähigkeitskurve nach ROOS u. a. 1983 - Abbildung 36, Seite 114 - ergibt sich σ zu $1.13 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ bei 890 K.

Seit etwa Ende der sechziger Jahre besteht mehr und mehr technisches Interesse an dieser Stoffgruppe. Batterien mit Ionenleitern als festen Elektrolyten könnten wesentlich mehr Energie pro Gewichtseinheit speichern, als herkömmliche Batterien. Es gibt weitere, zum Teil sehr spezielle Anwendungsmöglichkeiten, in der Elektronik, Meßtechnik und Grundlagenforschung.

LaF_3 im Besonderen wurde als Material für Infrarotsensoren vorgeschlagen (SHER u. a. 1976, 1979). Es wird als selektive Membran verwandt, um die Aktivitäten von Fluorionen in Schmelzen (CLAYTON u. a. 1973) und Lösungen (FRANT u. ROSS 1966) zu messen. Weitere Literatur zu Anwendungsbeispielen findet sich bei GMELIN (1976) S.102f.

2.2.2. Strukturelle Voraussetzungen

Es hängt entscheidend von der Kristallstruktur ab, ob eine bestimmte Substanz ein guter Ionenleiter sein kann. So haben viele Vertreter des Tysonit-Typs sehr ähnliche elektrische Eigenschaften wie LaF_3 .

Das sind zum Beispiel CeF_3 (CASE u. MAHENDROO 1981), und viele feste Lösungen des Typs $\text{M}^{3+}_{1-y}\text{M}^{2+}_y\text{F}_{3-y}$ oder $\text{M}^{3+}_{1-y}\text{M}^{1+}_y\text{F}_{3-2y}$. Dabei kann M^{3+} ein seltene Erde sein, oder Wismut (TAKAHASHI u. a. 1977; SHAFER u. a. 1981; ROOS u. a. 1983, 1984; RHANDOUR u. a. 1985; REAU 1986).

Beispiele für Strukturen von Ionenleitern sind bei SCHULZ (1982) zusammenfassend beschrieben. REAU u. PORTIER (1978) haben allgemeine Voraussetzungen angegeben, unter denen hohe Leitfähigkeiten zu erwarten sind : kleine Koordinationszahl für die Leitungslücken, kleine Abstände zwischen besetzbaren Positionen und eine gewisse Konzentration an unbesetzten Positionen. In LaF_3 sind die Leerstellen im Fluorgitter - ein kleiner Anteil der regulären Fluor-Positionen ist auch in reinem LaF_3 nicht besetzt (SHER u. a. 1966).

Ein möglicherweise mobiles Ion kann eine unbesetzte Position auch nur dann erreichen, wenn ihm seine Koordinationspartner den Platz dazu lassen. In jede Richtung, in der der Abstand zu seinen Nachbarn kleiner wird, als die Summe der beiden Ionenradien, steigt wegen der Abstoßung der Elektronenhüllen das Potential steil an.

Wegen der thermischen Schwingungen werden sich auch enge Lücken für Momente soweit öffnen, daß ein Leitungslücke hindurchschlüpfen kann. Je größer jedoch die Schwingungsamplituden dazu sein müssen, desto seltener wird diese Situation bei gegebener Temperatur eintreten, und desto höher wird schließlich die Aktivierungsenergie für einen solchen Diffusions-Schritt sein.

Andrerseits darf eine Lücke in der Koordination eines Leitungssions nicht zu groß sein. Das Ion müßte sonst alle Bindungen zu seinen Nachbarn lösen, um hindurch zu treten, ohne daß sich in der Bewegungsrichtung gleichzeitig neue Bindungen bilden könnten.

Der freie Radius eines möglichen Diffusionsweges muß dem Radius des Leitungssions angepaßt sein. Nur dann steigt das Potential so flach zu Sattelpunkten in oder nahe den engsten Stellen an, daß "schnelle" Ionenleitung möglich ist. Ein experimenteller Beleg dafür findet sich zum Beispiel in der Weise, wie die Leitfähigkeiten einwertiger Kationen in Beta-Aluminaten ($M^+Al_{11}O_{17}$) von deren Ionenradien abhängen (WITTINGHAM u. HUGGINS 1972). Bei FLYGARE u. HUGGINS (1973) ist ein Modell zur Berechnung der Potentiale als Funktion der Ionenradien angegeben.

Schließlich müssen sich besetzbare Gitterplätze und "Flaschenhälse", also Minima und Sattelpunkte des Potentials auch derart in einer Struktur aneinanderreihen, daß prinzipiell unbegrenzte Diffusionspfade entstehen. Andernfalls könnte eine Folge von Platzwechselvorgängen nicht zu einem makroskopischen Ladungs- und Stofftransport führen. In Kapitel 7 der vorliegenden Arbeit wird diskutiert, wo in der LaF_3 -Struktur Diffusionspfade der Fluorionen verlaufen können.

2.3. Anharmonische Temperaturfaktoren

2.3.1. Ionenleitung und Kerndichten

Die Methode dieser Arbeit besteht darin, Strukturmodelle an Beugungsdaten anzupassen - die Modelle zu "verfeinern", und zwar mit anharmonischen Temperaturfaktoren als Modellparametern.

Mit den anharmonischen Temperaturfaktoren sollen die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Atomkerne als analytische, dreidimensionale Funktionen dargestellt werden. Wir werden solche Funktionen mit dem Kürzel "Pdf" benennen, das sich für "probability density function" in der Literatur eingebürgert hat.

Die thermischen Schwingungen verschmieren die Kerndichten etwas um die Atompositionen. Leitungslonen schwingen bevorzugt und mit den größten Amplituden in Richtung ihrer Diffusionsbahnen. Entlang dieser Bahnen fallen ihre Dichten vergleichsweise langsam ab. An Pdf's, die solche eher gleichmäßigen Dichteverteilungen wiedergeben, kann man direkt ablesen, wo die Diffusionsbahnen verlaufen.

Beugungsdaten enthalten Information über die mittlere Verteilung des Streupotentials in der gewählten Zelle. Für Neutronen ist das Streupotential bis auf lineare Faktoren, die Streulängen, identisch mit den Kerndichten. Röntgenquanten "sehen" die mittlere Elektronendichte. Die Kerndichten erscheinen also hier zusätzlich mit den Elektronenverteilungen um die Kerne überfaltet. Deshalb sind von Röntgendaten von vorneherein weniger Aussagen über die Kerndichten zu erwarten.

In der vorliegenden Arbeit ziehen wir in erster Linie Neutronendaten heran, um Aussagen über Diffusionswege zu belegen. Ob, beziehungsweise inwieweit anharmonische Temperaturfaktoren aus Röntgendaten dieselben Schlüsse zulassen, werden wir in Kapitel 11 gesondert darstellen.

2.3.2. Die harmonische Verteilungsfunktion

Nach dem klassischen Strukturmodell verhält sich jedes Atom wie ein harmonischer Oszillator : Alle rücktreibenden Kräfte sollen linear von den Auslenkungen abhängen. Das Potential steigt dann quadratisch mit den Auslenkungen an. Über Gleichung (2), Seite 11 ergibt sich die Verteilungsfunktion des Atomkernes daraus als "trivariante Gaußverteilung" (JOHNSON u. LEVY 1974).

Das ist die harmonische Pdf. Sie wird mit den maximal sechs unabhängigen Komponenten eines symmetrischen Tensors zweiter Stufe mathematisch dargestellt. Ihre graphische Repräsentation sind die berühmten "Schwingungsellipsoide"

2.3.3. Die anharmonische Verteilungsfunktion

Alle Abweichungen der tatsächlichen Wahrscheinlichkeitsverteilung von diesem Modell nennt man "anharmonisch". Solche Abweichungen sind umso deutlicher, je stärker die Schwingungen sind, je höher also die Temperatur ist.

Die Verteilung von mobilen Ionen in Ionenleitern wird sich dann mit Schwingungsellipsoiden nicht mehr angemessen darstellen lassen, besonders an gekrümmten Teilstücken der Diffusionsbahnen, oder an Knotenpunkten mit drei oder mehr Verzweigungen. Für die Fluorionen in LaF_3 gilt das bereits bei Raumtemperatur - siehe Abschnitt 9.2.2.

Wenn man die harmonische Pdf mit einem Zusatzterm der Gestalt $(1+f(x,y,z))$ multipliziert, dann modelliert man mathematisch eine Deformation der Ellipsoide. Für die Funktion $f(x,y,z)$ sind verschiedene Formen gefunden worden. Alle arbeiten mit Elementen von Tensoren höherer Stufen als Koeffizienten. Das sind die "anharmonischen Temperaturfaktoren". Man spricht auch von Pdf's und Faktoren höherer "Ordnungen", je nach der Stufe der verwendeten Tensoren.

Die Punktsymmetrie solcher Pdf's läßt sich der Lagesymmetrie der entsprechenden Atome anpassen, indem man lineare Abhängigkeiten zwischen den Tensorelementen festsetzt. Wenn die Faktoren dritter und höherer Ordnungen gegen Null gehen - etwa im Laufe einer Verfeinerung, dann geht das Modell nahtlos in das harmonische Modell über.

ZUCKER u. SCHULZ (1982)a geben die bekannten Formalismen an, und vergleichen sie. Nach ihren Erfahrungen ist die "Gram-Charlier Entwicklung" am besten geeignet, Dichteverteilungen wiederzugeben. KUHS (1983) kommt zum selben Schluß. Die Gram-Charlier Entwicklung hat eine analytische Fourier-Transformierte. So kann sie ohne weitere Näherung an Beugungsdaten angepaßt werden. In der vorliegenden Arbeit haben wir diesen Formalismus benutzt, um anharmonische Pdf's darzustellen.

2.3.4. Effektive Ein-Teilchen-Potentiale

Wenn die Temperatur in einem Kristall dessen Debye-Temperatur überschreitet, dann kann man die Boltzmannstatistik auf das Potential anwenden :

(2)

$$w(\underline{x}_1) = w(\underline{x}_0) * \exp(-\Delta_V/kT)$$

$w(\underline{x}_1)$ ist die Wahrscheinlichkeitsdichte, mit der das Atom im zeitlichen Mittel an einem Punkt $\underline{x}_1=(x_1,y_1,z_1)$ anzutreffen ist, $w(\underline{x}_0)$ der entsprechende Wert für einen Bezugspunkt $\underline{x}_0$. Δ_V ist dann die Potentialdifferenz zwischen den beiden Punkten.

Mit den Funktionswerten einer verfeinerten Pdf sind Werte $w(\underline{x})$ bekannt. Über Gleichung (3) können dann umgekehrt Potentialdifferenzen berechnet werden - "effektive Ein-Teilchen Potentiale".

(3)

$$\Delta_V = kT * \ln (w(\underline{x}_0)/w(\underline{x}_1))$$

Viele Autoren haben Aktivierungsenergien für die Ionenleitung aus Pdf's bestimmt, indem sie für $w(x_0)$ den Pdf-Wert im Maximum der Dichteverteilung eines Leitungsions einsetzten, und für $w(x_1)$ den Pdf-Wert am Sattelpunkt der Kerndichte. So erhält man die Differenz zwischen den Minima und den Sattelpunkten des effektiven Ein-Teilchen-Potentials.

In der Regel stimmen die Ergebnisse gut mit denen aus Leitfähigkeitsmessungen überein. Beispiele und Literaturstellen sind bei SCHULZ (1982) und BACHMANN u. SCHULZ (1984) gegeben.

2.3.5. Das verwendete Programm

Ein Programm zur Verfeinerung anharmonischer Temperaturfaktoren lag im Programmsystem "Prometheus" vor (ZUCKER u. a. 1983). Es war bereits mehrere Male zur Bestimmung von Diffusionspfaden in Ionenleitern benutzt worden (siehe zum Beispiel ZUCKER u. SCHULZ 1982b; SCHULZ u. a. 1982). Für die Gram-Charlier Entwicklung können damit Temperaturfaktoren bis zur sechsten Ordnung verfeinert werden.

Auf LaF_3 konnte das Programm in der vorliegenden Form nicht angewendet werden, weil Datensätze hier stets an verzwilligten Kristallen aufgenommen worden waren. Das Programm mußte erweitert werden - in welcher Weise ist in Abschnitt 3.4. und im Anhang A1 beschrieben.

Wir haben an Modellrechnungen geprüft, ob diese Erweiterungen sinnvoll arbeiten. Um typische Beispiele zu benutzen, rechneten wir mit Parametersätzen, die bereits vorher aus den Daten bestimmt worden waren. Damit konnten wir gleichzeitig überprüfen, wie variabel die Pdf's sind, wenn die Test-Daten nach ideal Gauß'schen Fehlerverteilungen modifiziert werden. Für ein Beispiel siehe im Anhang A2.2.

3. Merohedrische Verzwillingung

3.1 Definition

Ein Kristall kann "merohedrische" Zwillinge oder Mehrlinge bilden, wenn die Punktsymmetrie seiner Struktur eine Untergruppe ist. Wendet man eine der Überzähligen Symmetrien des Translationsgitters an, so überführt man zwar nicht die Struktur in sich selbst, wohl aber das reziproke Gitter: Im Beugungsbild treten keine zusätzlichen Reflexe auf. Wenn die Zwillingsfraktionen in gleichen Volumenanteilen vorliegen, täuscht das Beugungsbild die höhere Symmetrie vor.

Mit dem Blickpunkt auf die Symmetriellehre ist beispielsweise von DONNAY u. DONNAY (1974), CATTI u. FERRARIS (1976) und LE PAGE u. a. (1984) über merohedrische Verzwillingung geschrieben worden. REES (1982) hat die Intensitätsstatistik in den Beugungsbildern solcher Kristalle untersucht.

Wenn das Translationsgitter die Symmetrie des Zwillingsgesetzes nur annähernd erfüllt, spricht man von "Pseudo-merohedrie".

Die Tieftemperaturphase des Silber-Ionenleiters Ag_3IS ist ein Beispiel dafür, daß Verwachsungen beider Typen nebeneinander existieren können (PERENTHALER u. a. 1981). Bei 155 K zerfällt der kubische Kristall in Domänen der Raumgruppe R_3 , die zu gleichen Teilen in 16 verschiedenen Orientierungen auftreten. Davon können je vier zu echten Merohedrien der Symmetrie $\bar{3}2/m$ kombiniert werden. Diese "Vierlinge" sind ihrerseits pseudomerohedrisch verwachsen.

In einem allgemeinem kubischen Reflex sind dann 4×4 Intensitäten überlagert. Die kubische Metrik bleibt aber so gut erhalten, daß keine Aufspaltung der Reflexe zu erkennen ist. Auch hier können symmetrisch unabhängige Intensitäten nicht mehr getrennt gemessen werden.

3.2 Kohärenz der Überlagerten Reflexe

3.2.1 Kohärente Überlagerung

"Überlagerung von Reflexen" heißt "Überlagerung von Wellen". Damit stellt sich sofort die Frage, ob die Überlagerten Wellen interferieren, oder nicht.

Ist ein Kristall aus Mikrodomänen mit Dimensionen von jeweils nur wenigen Elementarzellen zusammengesetzt, dann werden sich auch solche Elementarwellen kohärent überlagern, die in verschiedenen Domänen reflektiert wurden. Man spricht dann jedoch besser von einer fehlgeordneten Struktur oder einer Überstruktur, je nachdem, mit welcher Regelmäßigkeit die Zwillingsgrenzen aufeinanderfolgen. Im Beugungsbild werden diffuse Intensitäten und gegebenenfalls Überstruktur-Reflexe auftreten.

In beiden Fällen kann die gemittelte Struktur aus den Intensitäten der Bragg-Reflexe bestimmt werden. Das Verfahren ist grundsätzlich dasselbe, wie für einen geordneten Einkristall. Siehe hierzu auch Abschnitt 3.4.2.

3.2.2 Inkohärente Überlagerung

Sind die mittleren Dimensionen der Zwillingsdomänen größer als die Kohärenzlänge der verwendeten Strahlung, dann können Wellen, die in verschiedenen Domänen reflektiert werden, nicht mehr interferieren. Es überlagern sich nur die Intensitäten.

Auch Spannungsfelder an den Grenzflächen können verhindern, daß sich die gestreuten Wellen kohärent überlagern. Die einzelnen Gitterbereiche sind dann durch kleine Verzerrungen derart gegeneinander versetzt, daß in der Mittelung über größere Volumina die Phasenbeziehungen zwischen den Wellen gestört werden. Im Grenzfall beobachtet man auch hier nur mehr die Überlagerung der Intensitäten.

Wenn im Folgenden von der Beugung an verzwillingten Kristallen die Rede ist, dann ist - wenn nicht ausdrücklich anders bezeichnet - stets die inkohärente Überlagerung gemeint.

Die Kohärenzlänge, also der Bereich den ein einzelnes Wellenquant "sehen" kann, entspricht der Ortsunschärfe der Quanten. Für diese gilt die Unschärferelation $\Delta p \cdot \Delta x = h$. Mit $p = h/\lambda$ erhält man $\Delta p = -h/\lambda^2 \cdot \Delta \lambda$ und schließlich :

$$(4) \quad \Delta x = \lambda^2 / \Delta \lambda$$

Die natürliche Linienbreite $\Delta \lambda$ für charakteristische Röntgenlinien liegt bei etwa $1.2 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$ (COMPTON u. ALLISON 1963). Man erhält :

Strahlung	$\lambda \text{ [\AA]}$	Δx
Ag-K α	0,5609	0,3 μm
Mo-K α	0,7107	0,4 μm
Cu-K α	1,5418	2,0 μm

Bei Neutronen hängt $\Delta \lambda$ vom Monochromator ab und ist typischerweise eine Größenordnung höher als bei Röntgenstrahlung. Die Kohärenzlängen sind bei vergleichbarer Wellenlänge um diesen Faktor kleiner.

Für LaF_3 kann man nach unserer Abschätzung in Abschnitt 4.2. von Domänen von mindestens 10 μm ausgehen. Das Beugungsbild wird sich also in guter Näherung mit einer Überlagerung der Intensitäten beschreiben lassen. Der zusätzliche Effekt möglicher Gitterverzerrungen ist dabei noch gar nicht mit berücksichtigt. Die Raumtemperatur-Datensätze ließen sich bis zu R-Werten um 3% verfeinern - siehe Tabelle 1a, Seite 27. Das bestätigt die Annahme einer inkohärenten Überlagerung.

3.3. Auswertung von Beugungsdaten

3.3.1. Teildatensätze und "Entzwilligung"

Daten von verzwilligten Kristallen können mit den üblichen Methoden auf zweierlei Art und Weise ausgewertet werden. Zum einen kann man sich von vorneherein auf die Auswertung hochsymmetrischer Teildatensätze beschränken. Bei LaF_3 beispielsweise werden die Reflexe der Indexklassen (H,H,L) und (H,K,0) auf symmetrisch äquivalente Reflexe abgebildet, so daß die entsprechenden Intensitäten durch die Verzwilligung nicht beeinflusst sind.

Damit verzichtet man jedoch auf einen großen Teil der verfügbaren Information. Das ist unbefriedigend, besonders bei der Bestimmung eher diffiziler Parameter, wie es anharmonische Temperaturfaktoren sind.

Wenn im Kristall eine der Zwillingsfraktionen vorherrscht, dann kann die Überlagerung aus dem Meßwerten herauskorrigiert werden. Für einen Zwilling im strengen Sinn wird angesetzt :

$$\begin{aligned} (5) \quad S_1 &= \alpha \cdot I_1 + (1-\alpha) \cdot I_2 \\ S_2 &= (1-\alpha) \cdot I_1 + \alpha \cdot I_2 \end{aligned}$$

I_1, I_2 und S_1, S_2 sind die Einkristall-Intensitäten, beziehungsweise die überlagerten Intensitäten zweier zwillingskorrelierter Reflexe, α und $(1-\alpha)$ die Volumenanteile der jeweiligen Domänen. Das Gleichungssystem läßt sich nach I_1, I_2 auflösen :

$$\begin{aligned} (6) \quad I_1 &= [\alpha \cdot (S_1 + S_2) - S_2] / (2\alpha - 1) \\ I_2 &= [\alpha \cdot (S_1 + S_2) - S_1] / (2\alpha - 1) \end{aligned}$$

Aus der Intensitätsverteilung im Beugungsbild kann α abgeschätzt werden, ohne daß die Struktur bekannt sein muß. Die Methode und die Gleichungen (5), (6) sind bei BRITTON (1972) angegeben

Die "entzwilligten" Intensitäten I_1 und I_2 können im Prinzip wie Einkristalldaten ausgewertet werden. Dabei liegt allerdings ein Problem in der Fortpflanzung der Meßfehler ΔS_1 , ΔS_2 und $\Delta \alpha$. Die partiellen Ableitungen nach den Meßgrößen sind :

$$(7) \quad \frac{d I_1}{d \alpha} = - \frac{d I_2}{d \alpha} = \frac{(S_2 - S_1)}{(2\alpha - 1)^2}$$

$$(8) \quad \frac{d I_1}{d S_1} = \frac{d I_2}{d S_2} = \frac{\alpha}{(2\alpha - 1)} \quad \frac{d I_1}{d S_2} = \frac{d I_2}{d S_1} = \frac{(\alpha - 1)}{(2\alpha - 1)}$$

Bei $\alpha = 1/2$ sind I_1 und I_2 nach Gleichung (6) arithmetisch nicht mehr definiert. Wenn α Werte nahe $1/2$ annimmt, dann wird $(2\alpha - 1)$ klein, und die abgeleiteten Fehler entsprechend groß. Die Resultate der Entzwilligung werden je nach Qualität der Daten früher oder später so verfälscht sein, daß sie nicht mehr verwendbar sind. Wir haben in Differenz-Fouriersynthesen aus entzwilligten Daten hohe Untergrundschwankungen beobachtet - siehe dazu Abschnitt 10.4.

GRAINGER (1969) diskutiert Konsequenzen, die sich für die Gewichtung entzwilligter Daten in einer Verfeinerung ergeben. Grundsätzlich ist gegen die Verfeinerung mit entzwilligten Daten einzuwenden, daß die Fehler von I_1 und I_2 nicht unabhängig voneinander sind. Das gilt vor allem für den Beitrag zum Fehler, der nach Gleichung (8) von $\Delta \alpha$ abhängt. Die Fehler gehorchen also sicher keiner Gauß'schen Zufallsstatistik, wie sie das Verfahren eigentlich voraussetzt.

Die Entzwilligung ließe sich mathematisch auch bei Mehrlingen höherer Zähligkeiten durchführen. Es müßten dann analog zu den Gleichungen (5) und (6) Gleichungssysteme entsprechend höherer Ordnung aufgelöst werden. Die Volumenparameter werden hier allerdings ungenauer zu bestimmen sein, und ohnedies eher zu Verhältnissen von 1 : 1 : 1 ... neigen. So kann dieses Verfahren kaum von praktischer Bedeutung sein.

3.3.2. Verfeinerung von "Zwillingsdaten"

Wenn man die Daten so, wie sie gemessen wurden, zur Verfeinerung heranzieht, umgeht man alle genannten Schwierigkeiten. "Verfeinerung" ist ja nur eine Kurzbezeichnung für die Anpassung der Parameter eines Modells an gemessene Daten nach dem Prinzip der kleinsten Quadrate. Wenn ein solches Modell die Effekte der Verzwillingung mit beschreibt, kann das Verfahren auch auf Daten von verzwillingten Kristallen angewandt werden.

Die Volumenanteile der Zwillingsorientierungen werden als zusätzliche Modellparameter eingeführt. Sie können so mit der statistisch größtmöglichen Genauigkeit bestimmt werden, da ihre Korrelation mit allen anderen Modellparametern berücksichtigt wird. Der Formalismus arbeitet auch bei ausbalancierten Volumenverhältnissen, also in Fällen, wo beobachtete Einkristallintensitäten nach Gleichung (6) gar nicht mehr angegeben werden könnten.

Man mag eine Schwierigkeit darin sehen, daß Parameter, die eine bestimmte Asymmetrie der Struktur ausdrücken, aus einem Datensatz bestimmt werden sollen, aus dem die entsprechende Asymmetrie durch die Verzwillingung hinweggemittelt ist. Mit der Verfeinerung azentrischer Strukturen ist uns aber ein gleichartiger Vorgang sehr geläufig. Sieht man einmal von der anomalen Dispersion ab, so verhalten sich Bragg-Intensitäten ja stets zentrosymmetrisch. Dennoch kann man zuverlässige Werte für die Parameter aus ihnen erhalten, solange diese nur durch die Zahl unabhängiger Meßwerte ausreichend überbestimmt sind.

Die Überlagerung unabhängiger Reflexe reduziert die Information, die sich mit Hilfe der Beugung gewinnen läßt, und zwar vom unverzwillingten Kristall ausgehend immer stärker bis zu dem Punkt, an dem die Zwillingsverhältnisse ausbalanciert sind. Im vorliegenden Fall, bei einem Zwillingsgesetz mit der niedrigen Zähligkeit 2 und einer relativ einfachen Struktur, ist die Überbestimmung der Parameter an sich nicht gefährdet. Sollte dennoch die Information bezüglich bestimm-

ter Strukturparameter verlorengehen, so müßte das an deren Varianzen und Kovarianzen abzulesen sein. Diese sind ja zusammen mit den Parameterwerten selbst ein Ergebnis der Verfeinerung.

Die anharmonische Bewegung leichter Atome hat generell einen schwachen Einfluß auf die Intensitäten und ist umgekehrt entsprechend unsicher aus ihnen zu bestimmen. Bei LaF_3 ist also am ehesten von den anharmonischen Temperaturfaktoren der Fluoratome zu erwarten, daß sie von dem Informationsverlust betroffen sind. In der vorliegenden Arbeit zeigen wir, daß aus den überlagerten Intensitäten dennoch Ergebnisse zu erhalten sind, die physikalisch gut interpretiert werden können.

3.4 Formalismus der "Zwillingsverfeinerung"

3.4.1. Definitionen

Um die Verzwillingung in das Modell einzuführen, genügt es, das "Residual" und dessen partielle Ableitungen nach den Parametern zu betrachten, denn das sind die Größen im Formalismus der Verfeinerung, die von der Art des Modelles abhängig sind. Der Formalismus selbst ist etwa bei CRUICKSHANK (1959) dargestellt.

Das Residual Δ ist das Maß für die Abweichung jedes theoretisch erwarteten Meßwertes vom tatsächlich beobachteten. Die Summe seiner Quadrate soll minimalisiert werden.

Zur Anpassung von Strukturmodellen benutzt man im Wesentlichen zwei verschiedene Formen für Δ , je nachdem, ob mit Strukturfaktoren (9), oder mit Intensitäten (10) verfeinert wird :

$$(9) \quad \Delta_F(h) = F_{(o)}(h) - k * |F_{(c)}(h)| * y(h)^{1/2}$$

$$(10) \quad \Delta_I(h) = I_{(o)}(h) - k * I_{(c)}(h) * y(h)$$

In diesen Gleichungen bedeuten :

$F_{(o)}$	:	gemessener Strukturfaktor
$F_{(c)}$	:	berechneter Strukturfaktor
$I_{(o)}$	:	gemessene Intensität
$I_{(c)}$	:	berechnete Intensität
y	:	Extinktionsfaktor
k	:	Skalenfaktor
h	:	Index über die Beobachtungen

Zur Verfeinerung von Zwillingsdaten muß die Form für Δ_I nach Gleichung (10) benutzt werden. Es liegt ohnehin näher, mit Intensitäten zu verfeinern, da dies die eigentlich beobachtbaren Größen sind. Strukturfaktoren mit ihren Fehlern sind ja bereits weiter daraus abgeleitet.

Bei Verfeinerung mit Intensitäten wird folgende Größe minimalisiert :

$$(11) \quad M = \sum_h w(h) * \Delta_I(h)^2 \quad (8) \quad w(h) = \sigma_I(h)^{-2}$$

Hierin ist $w(h)$: Gewicht der Beobachtung h

$\sigma_I(h)$: Standardabweichung der Beobachtung h ,
also hier der Intensitätsmessung

Der gewichtete R-Wert ist dann :

$$(12) \quad R(w) = \left[\sum_h w(h) * \Delta_I(h)^2 / \sum_h w(h) * I_{(0)}(h)^2 \right]^{1/2}$$

Dieser R-Wert fällt bei gleicher Übereinstimmung von gemessenen und berechneten Daten etwa doppelt so hoch aus, wie die entsprechende Größe bei Verfeinerung mit Strukturfaktoren. Das ist zu berücksichtigen, wenn die in den späteren Abschnitten dieser Arbeit angegebenen R-Werte beurteilt werden.

3.4.2. Kohärente Überlagerung

Im Hinblick auf die Verzwillingung lassen sich die beiden Formulierungen für Δ genau den beiden Grenzfällen der kohärenten und der inkohärenten Überlagerung von Reflexen zuordnen.

Wenn man in Gleichung (9) den Term $F_{(c)}$ durch eine Summe über die komplexen Strukturamplituden zwillingskorrelierter Reflexe ersetzt, dann beschreibt man die Interferenz der Wellen und damit eine kohärente Überlagerung. Dabei wäre noch zu berücksichtigen, daß die Zwillingsoperation auch mit einer Translation verknüpft sein kann. Der Translationsvektor muß nur der N -te Teil eines Gittervektors sein, wenn N die Zähligkeit des Zwillingsgesetzes ist. Die zu überlagernden komplexen Amplituden müßten dann mit zusätzlichen Phasentermen versehen werden.

Es führt zum selben Ergebnis, wenn die Zwillingsymmetrie auf die Atomkoordinaten angewandt wird, da die Fouriertransformation ein linearer Operator ist : $F(a) + F(b) = F(a+b)$. Das letztere Verfahren wurde von HAWTHORNE (1974) vorgeschlagen.

In einer Verfeinerung würde man statt Volumenparametern eher Besetzungswahrscheinlichkeiten für korrelierte Punktlagen variieren. Wenn die Besetzungswahrscheinlichkeiten ausbalanciert sind, dann kann auch ein Strukturmodell der höheren Symmetrie mit aufgespaltenen Atomlagen benutzt werden.

3.4.3. Inkohärente Überlagerung

Für LaF_3 setzen wir voraus, daß die Reflexe inkohärent überlagert sind. In diesem Fall muß die Form für Δ_I nach Gleichung (10) benutzt werden, wobei nun $I_{(c)}$ durch eine Summe zu ersetzen ist :

$$(13) \quad I_{(c)} = \sum_{n=1}^N \{ \alpha_n * I_{(c)n} \}$$

$I_{(c)n}$ ist die Einkristallintensität, die die n'te Zwillingsdomäne in die betrachtete Richtung streut, α_n ist deren Volumenanteil. (Der Index h ist in dieser und den folgenden Gleichungen weggelassen.)

Die Extinktion kompliziert den Formalismus etwas, und zwar bereits bei der Behandlung von Einkristalldaten. Der Faktor y wird als das Produkt zweier Anteile für primäre und sekundäre Extinktion gebildet : $y = y_p * y_s$.

In dem Ausdruck $I_{(c)} * y_p * y_s$ ist $I_{(c)}$ nur von den eigentlichen Strukturparametern abhängig, y_p von $I_{(c)}$ und y_s von $I_{(c)} * y_p$, also von der um die primäre Extinktion verminderten Streukraft (BECKER u. COPPENS 1975). Durch Anwendung der Kettenregel ergeben sich dann die Ausdrücke (16) bis (19) für die partiellen Ableitungen von Δ_I nach den Parametern.

Für den verzwillingten Kristall kann die Extinktion nun als Funktion der mittleren Intensität berechnet werden, oder aber für jeden beteiligten Reflex einzeln, so daß bereits die Einkristallintensitäten bezüglich der Extinktion korrigiert sind.

Die primäre Extinktion beruht auf der kohärenten Mehrfachstreuung innerhalb ungestörter Domänen des Kristallgitters (BECKER u. COPPENS 1974). Sie hängt also auch von der dort jeweils vorliegenden Streukraft des Einkristalls ab.

Die sekundäre Extinktion beruht auf Mehrfach-Streuprozessen, die in verschiedenen Blöcken eines Mosaikkristalles stattfinden. Wechselwirkung dieser Art ist in merohedrisch verzwillingten Kristallen auch zwischen Kristalliten verschiedener Zwillings-Orientierung denkbar. Abgesehen von deren relativer Häufigkeit kann sie bei enger Verwachsung der Komponenten auch grundsätzlich genauso wahrscheinlich sein. In diesem Fall wird sich die sekundäre Extinktion am besten als Funktion der mittleren Streukraft beschreiben lassen. Dann muß der Faktor y_p in die Summe nach Gleichung (13) einbezogen werden, der Faktor y_s jedoch nicht. Aus Gleichung (10) wird :

$$(14) \quad \Delta_I' = I_{(0)} - k * y_s * \sum_{n=1}^N \{ \alpha_n * I_{(c)n} * y_{pn} \}$$

In pseudomerohedrischen Verwachsungen sind die Reflektionsstellungen der einzelnen Individuen relativ zueinander etwas verkippt. Wenn diese Winkel den der Mosaikverteilung des Einkristalls überschreiten, dann ist eine Mehrfachstreuung zwischen ihnen nicht mehr möglich. Sie wird auch unwahrscheinlicher, wenn der Kristall aus wenigen großen Zwillingsdomänen zusammengesetzt ist. Die sekundäre Extinktion kann man dann für jede Fraktion separat berechnen.

Das Residual ist dementsprechend :

$$(15) \quad \Delta_I'' = I_{(o)} - k * \sum_{n=1}^N \{ \alpha_n * I_{(c)n} * y_{pn} * y_{sn} \}$$

Im vorliegenden Programm sind für die sekundäre Extinktion wahlweise beide Möglichkeiten vorgesehen.

Im Residual nach den Gleichungen (9) und (10) sind vier Gruppen von Parametern zu unterscheiden. Für Δ_I haben die partiellen Ableitungen folgende Form :

1. Skalenfaktoren : k

$$(16) \quad \frac{d \Delta_I}{d k} = - \{ I_{(c)} * y_p \} * y_s$$

2. Parameter der sekundären Extinktion : g

$$(17) \quad \frac{d \Delta_I}{d g} = -k * \{ I_{(c)} * y_p \} * \frac{d y_s}{d g} = \{ I_p \} * \frac{d y_p}{d g}$$

3. Parameter der primären Extinktion : r

$$(18) \quad \frac{d \Delta_I}{d r} = -k * \left[\{ I_p \} * \frac{d y_s}{d \{ I_p \}} + y_s \right] * \{ I_{(c)} * \frac{d y_p}{d r} \}$$

4. Strukturparameter : p

(19)

$$\frac{d \Delta_I}{d p} = -k * \left[\{ I_p \} * \frac{d y_s}{d \{ I_p \}} + y_s \right] * \left[\{ I_{(c)} * \frac{d y_p}{d I_{(c)}} + y_p \} * \frac{d I_{(c)}}{d p} \right]$$

Diese Gleichungen gelten unabhängig davon, wie die Extinktionsfaktoren y_p und y_s in Einzelnen berechnet werden. In der hier verwendeten "Prometheus"-Version wurden programmiert : die Extinktion nach BECKER u. COPPENS (1974) - primäre Extinktion und sekundäre Extinktion Typ I, II und III und die Extinktion nach COPPENS u. HAMILTON (1970).

Die partiellen Ableitungen für Δ_I'' nach Gleichung (15) erhält man aus (16) bis (19), indem man die jeweils rechte Seite über alle Zwillingsfraktionen aufsummiert. Dabei sind die einzelnen Beiträge, wie in Gleichung (13) mit den zugehörigen Volumenanteilen α_n zu wichten.

Wird die sekundäre Extinktion als Funktion der mittleren Intensität berechnet, also das Residual Δ_I' nach Gleichung (14) benützt, dann sind alle Ausdrücke in geschweiften Klammern $\{\}$ unabhängig voneinander durch gewichtete Summen nach dem Muster der Gleichung (13) zu ersetzen.

Die α_n sind als neue Parameter eingeführt. Davon können $n-1$ unabhängig verfeinert werden. Ein Volumenparameter α_N ist abhängig, da $\sum \alpha_n$ insgesamt gleich 1 gesetzt wird. Die Summe in Gleichung (11) läßt sich dann aufgliedern :

$$(20) \quad \sum_{n=1}^N \{ \alpha_n * I_{(c)n} * y_{pn} \} = \sum_{n=1}^{N-1} \{ \alpha_n * I_{(c)n} * y_{pn} \} + (1 - \sum_{n=1}^{N-1} \alpha_n) * I_{(c)N} * y_{pN}$$

Setzt man (20) in (14) ein und differenziert nach α_n , so erhält man :

$$(21) \quad \frac{\Delta_I'}{d\alpha_n} = -k * \left[\{ I_p \} * \frac{dy_s}{d\{ I_p \}} + y_s \right] * (I_{(c)n} * y_{pn} - I_{(c)N} * y_{pN})$$

Die Klammer $\{\}$ ist hierin wie in (16) bis (19) als Summenzeichen zu lesen.

Auf die gleiche Weise erhält man aus (15) :

$$(22) \quad \frac{\Delta_I''}{d\alpha_n} = -k * (I_{(c)n} * y_{pn} * y_{sn} - I_{(c)N} * y_{pN} * y_{sN})$$

Bei JAMESON (1982) ist an einem einfachen Flußdiagramm gezeigt, wie die Zwillingsverfeinerung grundsätzlich in die Struktur eines vorgegebenen Verfeinerungsprogrammes einzubauen ist. Wie die Zwillingsverfeinerung im System "Prometheus" programmiert wurde, ist im Anhang A1 dargestellt.

4. Daten

4.1 Übersicht

Wir verwendeten für diese Arbeit mehrere Datensätze, die im Zuge der Strukturaufklärung durch MAXIMOV u. SCHULZ (1985) gemessen worden waren. Die Röntgendaten wurden am Max Planck Institut für Festkörperforschung in Stuttgart mit einem Vierkreisdiffraktometer des Typs Phillips PW 110 gesammelt. Die Neutronendaten wurden von Dr. G. Heger am Reaktor FR2 des Kernforschungszentrums Karlsruhe gemessen. Dafür wurde das Vierkreisdiffraktometer P110 benutzt. Der Aufbau des Gerätes und Steuerprogramme sind bei HEGER u. a. (1981) beschrieben. Weitere Angaben zu den Experimenten sind in Abschnitt 4.4.2. gemacht.

Die Tabellen 1a und 1b geben einen Überblick über das vorliegende Material. Der Einfachheit halber werden wir die dort eingeführten Kurzbezeichnungen im Folgenden sowohl für die Datensätze verwenden, als auch für die jeweils benutzten Kristalle. "N-700A" und "R-520A" sind die Bezeichnungen für die Hochtemperatur-Datensätze in der Form, wie sie uns vorlagen. Vor der endgültigen Auswertung wurden diese Daten noch korrigiert und gemittelt. Das ist in den Abschnitten 4.4.2. und 5.2. beschrieben. "N-700B hex." und "R-520B trig." sind die Bezeichnungen für die korrigierten und gemittelten Datensätze.

Frühere Ergebnisse aus den Datensätzen R-22 trig. und N-22 trig. sind bei MAXIMOV u. SCHULZ (1985) veröffentlicht.

BRACH u. SCHULZ (1985) bestimmten bereits anharmonische Temperaturfaktoren für LaF_3 aus den Daten N-700. Dazu benutzten sie die Reflexe mit den Indices (HK0) und (HHL), und von diesen nur solche mit Intensitäten größer als 3%. Das sind 46 - also ein kleiner Teilsatz im Vergleich zu den 200 hexagonal gemittelten Reflexen, die für die vorliegende Arbeit ausgewertet wurden.

Raumtemperatur-Datensätze - Übersicht

Tabelle 1a Raumtemperatur-Datensätze - Übersicht

Kurzbezeichnung	<u>N-22 trig.</u>	<u>R-22 trig.</u>	<u>R-20 trig.</u>
Ort/Datum	Karlsruhe/VII, 1980	Stuttgart/VI, 1980	Stuttgart/V, 1978
Mess-temperatur [K]	295	295	293
Strahlung / λ [$\text{\AA}$]	Neutronen / 0.92	Ag-K $_{\alpha}$ / 0.5609	Mo-K $_{\alpha}$ / 0.7601
Kristalldurchmesser [μm]	2800	190	50*80*90
Zwillingsverhältnis	1.07(1) : 1	1.72(2) : 1	7.5(2) : 1
A [$\text{\AA}$] / C [$\text{\AA}$]	7.200(1) / 7.376(2)	7.20 / 7.372	7.194(1) / 7.357(1)
maximales $\sin(\theta/\lambda)$ [$\text{\AA}^{-1}$]	0.89	1.20	0.74
Mittelung	$\bar{3}$ 2/m	$\bar{3}$ 2/m	$\bar{3}$ 2/m
Reflexe insgesamt	768	1388	447
" " verwendet	652	1210	368
R-Werte			
Harmonisches Modell			
R(w)	3.57 %	3.09 %	3.28%
Anharmonisches Modell			---
Temperaturfaktoren bis zur Ordnung	4	4	
Parameterzahl	47	38	
R(w)	3.11 %	2.89 %	

Tabelle 1b Hochttemperatur-Datensätze - Übersicht

Hochttemperatur-Datensätze - Übersicht

Kurzbezeichnung	<u>R-520A</u>	<u>R-520B</u> trig.	<u>N-700A</u>	<u>N-700B</u> hex.
Ort/Datum	Stuttgart/II, 1979		Karlsruhe/X, 1980	
Messstemperatur [K]	793		973	
Strahlung / λ [Å]	Mo-K α / 0.7601		Neutronen / 0.92	
Kristalldurchmesser [μ m]	500		2800	
Zwllingsverhältnis	4.8(6) : 1		1.0(1) : 1	
A [Å] / C [Å]	7.226(4) / 7.372(9)		7.230(1) / 7.396(2)	
maximales $\sin(\theta/\lambda)$ [Å $^{-1}$]	0.74		0.70	
Mittelung	T		1	
Reflexe insgesamt	946		583	
" " verwendet	911		497	
R-Werte				
Harmonisches Modell				
R(w)	8.46 %		17.32 %	
Anharmonisches Modell				
Temperaturfaktoren bis zur Ordnung	---		---	
Parameterzahl	3		3	
R(w)	27		24	
	6.89 %		5.92 %	

Bezüglich des Diffusionsweges in $\underline{C}$ -Richtung bestätigt die vorliegende Arbeit den Schluß, den Brach und Schulz aus der Analyse der 46 (HK0), (HHL) Reflexe gezogen haben - siehe dazu in Abschnitt 7.2. Aussagen darüber, ob und in welcher Weise die Kerndichten auch in den Ebenen senkrecht zu $\underline{C}$ anharmonisch verteilt sind, konnten auf der Basis des hochsymmetrischen Teilsatzes nicht gemacht werden. Das ist erst mit dem vollen Datensatz möglich. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Abschnitt 9.2. beschrieben.

4.2 Volumenverhältnisse und Domänengrößen

Die Volumenverhältnisse in den Tabellen 1a und 1b wurden aus dem Zwillingsparameter α der jeweils zuunterst angegebenen Verfeinerung berechnet. Sie weichen allgemein umso deutlicher von 1 : 1 ab, je kleiner der Kristall ist. Nur der Kristall mit 500 μm Durchmesser fällt hier ein wenig aus der Reihe.

Das läßt vermuten, daß die die Zwillingsdomänen in ihren kleinsten Abmessungen mindestens etwa 10 μm groß sind. In Kristallen, die insgesamt bereits vergleichbare Dimensionen haben, sind die Domänen dann einfach nicht mehr statistisch verteilt.

Wären nur Kristalle von stets ähnlicher Größe untersucht worden, dann könnte man diesen Schluß nicht ziehen : BOURRET u. a. (1986) haben Coesit-Kristalle beschrieben, in denen eine Zwillingsorientierung in systematisch kleinerem Anteil vorliegt. Es handelt sich dabei um pseudo-merohedrische Verwachsungen von etwa 100 $\overset{\circ}{\text{Å}}$ dicken Lamellen. Mechanische Spannungsfelder behindern darin die Ausbildung einer der drei möglichen Orientierungen.

Wenn etwas Gleichartiges in LaF_3 aufträte, dann müßten die Zwillingsverhältnisse auch in größeren Volumina deutlich von 1 : 1 abweichen. Soweit uns bekannt ist, hat das bisher niemand beobachtet.

4.3. Intensitätsstatistik

In Tabelle 2 ist angegeben, wie die durchschnittlich gemessenen Intensitäten in den bezeichneten Datensätzen einzelne Reflexgruppen verteilt sind. Dabei wurden nur Intensitäten berücksichtigt, die größer als ihre Standardabweichungen sind. Die Werte sind so normiert, daß das arithmetische Mittel aller Intensitäten $I > \sigma$ für jeden Datensatz bei $\bar{I} = 1000$ liegt.

Tabelle 2

N-22 trig.	HK1	H-K=3n	H-K*3	HK0,HHL	HOL,L*2n
Anzahl	768	204	448	115	116
Anzahl $I > \sigma$	721	202	447	109	72
$\bar{I} > \sigma$	1000	2443	506	2167	21
$\sigma < \bar{I}$	19	37	13	32	8
N-700B trig.	HK1	H-K=3n	H-K*3	HK0,HHL	HOL,L*2n
Anzahl	402	105	227	72	70
Anzahl $I > \sigma$	238	93	133	59	12
$\bar{I} > \sigma$	1000	2733	243	2864	32
$\sigma < \bar{I}$	36	60	26	57	19
R-22 trig.	HK1	H-K=3n	H-K*3	HK0,HHL	HOL,L*2n
Anzahl	1388	374	836	165	178
Anzahl $I > \sigma$	1155	374	715	152	66
$\bar{I} > \sigma$	1000	2882	106	2759	25
$\sigma < \bar{I}$	16	31	9	29	7
R-520B trig.	HK1	H-K=3n	H-K*3	HK0,HHL	HOL,L*2n
Anzahl	473	127	267	83	79
Anzahl $I > \sigma$	410	127	243	78	40
$\bar{I} > \sigma$	1000	3127	44	2415	53
$\sigma < \bar{I}$	10	14	3	19	6

Reflexe, deren Indices die Bedingung $H-K=3n$ erfüllen, liegen auf dem reziproken Teilgitter, das der idealisierten Struktur entspricht - siehe Abbildung 1, Seite 5. In der Struktur, die durch Mittelung der Realstruktur auf die kleine Zelle entstände, wird die hexagonale Symmetrie $P6_3mc$ nur mehr dadurch gebrochen, daß die Fluor(1)-Ionen aus der Lage $z = 0$ verschoben sind. Dementsprechend ist dieser Teilsatz auch für den unverzwilligten Einkristall in guter Näherung hexagonal.

Die Intensität der Reflexe (HKL) mit $H-K \neq 3n$ ist ein grobes Maß dafür, wie stark die Symmetrie der idealisierten Struktur gestört ist. Dafür sind in erster Linie die Fluorionen verantwortlich. Röntgenquanten werden an Fluor im Vergleich zu Lanthan noch weniger gestreut, als Neutronen. Daher sind diese Reflexe in den Röntgen-Datensätzen noch schwächer. In den Hochtemperatur-Daten ist die Intensität der "Überstruktur"-Reflexe zusätzlich verringert. Mit steigender Temperatur nähert sich also die Struktur der höheren Symmetrie an.

Die vierte Spalte der Tabelle 2 bezieht sich auf den hochsymmetrischen Teilsatz, in dem nur solche Intensitäten überlagert werden, die ohnehin äquivalent sind. In hexagonal gemittelten Daten enthält dieser Teilsatz grob ein Drittel aller Meßwerte. Hier könnte man also höchstensfalls ein Drittel der überhaupt erreichbaren Information auswerten, ohne die Verzwilligung zu berücksichtigen. An den durchschnittlichen Intensitäten ist außerdem abzulesen, daß die "Überstruktur-Reflexe" in diesen Teilsätzen kaum repräsentiert sind. Gerade die Meßwerte fehlen also, die die Information über die Fluor-Ionen ohne störende Überlagerung durch die Streuung des Lanthan enthalten.

Reflexe mit Indices (HOL), $L \cdot 2n$ sind in der Raumgruppe $P\bar{3}c1$ ausgelöscht. An diesen Stellen wurde dennoch Intensität gemessen - allerdings insgesamt wenig.

Die stärkeren der "verbotenen" Reflexe (HOL) erfüllen durchweg die Bedingung $H=3n$. Damit liegen sie auf einem reziproken Teilgitter mit den intensiven "Idealstruktur-Reflexen" und es ist sehr gut möglich, daß hier Umwegintensitäten gemessen wurden. Das würde auch erklären, daß die "verbotenen" Reflexe gerade in den Daten R-520 so stark sind : In dem großen Kristall von 500 μm Durchmesser kann sich die Umweganregung viel stärker auswirken. Damit wären diese Intensitäten ein Anhaltspunkt dafür, inwieweit auch die anderen Meßwerte von solchen Effekten betroffen sind.

Eine strukturelle Ursache - also eine niedrigere Struktursymmetrie - erscheint auch deshalb unwahrscheinlich, weil die Intensitätsverhältnisse korrelierter (HOL)-Reflexe oft nicht mit dem Zwillingsverhältnis vereinbar sind. Am Beispiel der Daten N-22 trig. : Für die fünf stärksten Reflexpaare wurden Werte gemessen, die sich verhalten wie 4.9:1, 6.3:1 1.1:1, 1.2:1 und 68.0:1. Die kleinstmöglichen Verhältnisse in Rahmen beider Meßfehler wären 1.7:1, 1.5:1, 0.7:1, 0.9:1 und 1.5:1. Bei einem Zwillingsparameter von $\alpha = 0.517_{(2)}$, wie er hier bestimmt wurde, wären Verhältnisse von höchstens $1.07_{(1)}:1$ erlaubt.

4.4. Die Hochtemperaturdaten

4.4.1. Verwendbarkeit

Die Hochtemperatur-Daten sind mit systematischen Fehlern behaftet. Offenbar waren die Kristalle während der Messung nicht stabil geblieben. Der Verlauf der Messungen ist - nach Aussage der Meßprotokolle - im folgenden Abschnitt beschrieben.

Aus diesem Grund konnten wir hier vergleichsweise wenige Parameter einführen. Sie hätten sonst nur dazu gedient, systematische Fehler auszugleichen. In Abschnitt 8.2.4. ist angegeben, nach welchen Kriterien wir insbesondere anharmonische Temperaturfaktoren als "physikalisch sinnvoll" akzeptiert haben.

Trotz des genannten Umstandes ergaben die Daten N-700 anharmonische Parameter, die ein physikalisch sinnvolles Bild erkennen lassen. Bezüglich der Ionenleitung lassen sich die entsprechenden Pdf's im selben Sinn interpretieren, wie die Pdf's aus den Raumtemperatur-Daten auch. Das ist in Kapitel 9 weiter ausgeführt.

Die anharmonische Fluor(1)-Pdf aus den Daten R-520B trig. fügt sich ebenfalls in das Bild. Von Röntgendaten war von vorneherein kein deutliches Bild der Fluorverteilung zu erwarten - siehe hierzu in Kapitel 11.

Mit dieser Arbeit wollten wir zeigen, daß die Zwillingsverfeinerung überhaupt vernünftige Aussagen über anharmonische Schwingungen liefern kann. Besonders für die leichten Atome erschien uns das nicht selbstverständlich. So konnten wir für unsere Zielsetzung darauf verzichten, neue Hochtemperatur-Daten an LaF_3 zu messen.

4.4.2 Messung der Hochtemperaturdaten

4.4.2.1. Röntgendaten R-520

Erste Heizversuche mit LaF_3 wurden mit demselben Kristall gemacht, an dem der Datensatz R-20 aufgenommen worden war. Während zweier Heizperioden von je etwa fünf Tagen, die erste bei 645 K, die zweite bei 805 K, wurden Daten gemessen. Die Intensität des Kontrollreflexes stieg während der ersten zwei Tage zunächst um etwa 20% an, um dann bis zum Ende des gesamten Experimentes bis auf die Hälfte des ursprünglichen Wertes abzusinken. Der Anstieg kann mit einer Störung der Mosaikstruktur zusammenhängen - siehe dazu im folgenden Abschnitt. Später scheint der Kristall reagiert, und sich dabei zunehmend aufgebraucht zu haben.

Für den Datensatz R-520 wurde ein kugelförmiger Kristall von 500 μm Durchmesser verwendet. Die Experimentatoren hatten die hohe Absorption ($\mu^*r=4.8$) in Kauf genommen, um die Oberfläche relativ zum Volumen klein zu halten. Der Kristall wurde für insgesamt sechs Tage auf 795 K gehalten. Dabei wurden vier asymmetrische Einheiten des reziproken Raumes bis zu $\sin\theta/\lambda=0.74$ abgemessen, und zwar zuerst ein zentrosymmetrisches Paar vollständig, dann das zweite. Uns lagen zwei getrennte Datensätze vor, in denen bereits über die Friedel-Paare gemittelt worden war.

Daß die Intensität des Kontrollreflexes stetig abgesunken wäre, war in den Protokollen nicht festzustellen. Diese belegen allerdings einen einmaligen Einbruch auf etwa 20% der durchschnittlichen Intensität. Die betroffenen Reflexe konnten jedoch identifiziert und aus der Verfeinerung ausgeschlossen werden. Das entsprechende Vorgehen ist in Abschnitt 5.2.1. beschrieben.

4.4.2.2. Neutronendaten N-700

Zur Messung der Daten N-700 war der Kristall auf einem Al_2O_3 -Träger aufgeklebt und in einer evakuierbaren Vanadiumkapsel montiert worden. Diese war Bestandteil eines elektrischen Ofens, der zusammen mit dem Kristall auf der Eulerwiege bewegt wurde. Die Wärme wurde durch Strahlung auf den Kristall übertragen. Die Konstruktion des Ofens ist bei HEGGER u.a. (1984) beschrieben. Die Intensitäten wurden über "ω-Scans" gemessen. Pulverringe, die durch Neutronenbeugung an den Ofenmaterialien entstehen, erscheinen so allenfalls als konstanter Untergrund in den Scans.

Die Daten wurden nacheinander in verschiedenen Schalen des reziproken Raumes gesammelt, zuerst zwischen 5° und 80° 2θ , dann zwischen 80° und 90° 2θ und schließlich zwischen 90° und 100° 2θ . Dabei wurden Reflexe aus vier benachbarten asymmetrischen Einheiten des reziproken Raumes gemessen, ohne die jeweils zugehörigen zentrosymmetrischen Reflexe. Die insgesamt 964 Meßwerte gehören zu 659 unabhängigen Reflexen wenn sie trigonal, zu 381 unabhängigen Reflexen wenn sie hexagonal gemittelt werden. Davon liegen 583, 402 bzw. 238 in der ersten Schale des reziproken Raumes ($5^\circ < 2\theta < 80^\circ$).

Die Messung wurde über die Intensitäten der beiden stärksten Reflexe (300) und (006) kontrolliert. In Abbildung 3 auf Seite 45 ist der zeitliche Verlauf der Kontrollintensitäten aufgezeichnet. Beide Werte sanken im Laufe der Messung ab, der Wert $I_{(300)}$ jedoch nicht so schnell wie der Wert $I_{(006)}$. $I_{(006)}$ war am Ende des ersten Abschnittes um einen Faktor von 1.5 kleiner geworden, am Ende der gesamten Meßzeit um einen Faktor von 3.4.

Auch dieser Kristall verlor Volumen während der Messung. Gleichzeitig scheint die Mosaikstruktur zunehmend in Unordnung geraten zu sein. Damit würde die Extinktion schwächer werden, und die Intensität der starken, extinktionsbehafteten Reflexe nähme zu. Daß mit dem Verlust an Volumen die kinematische Streukraft des Kristalls abnimmt, kann durch diesen Effekt kompensiert, oder - wie das Beispiel der ersten Stuttgarter Röntgendaten zeigt - sogar überkompensiert werden. Der stärkste Reflex (300) wäre davon am stärksten betroffen. So ist verständlich, daß seine Intensität langsamer absinkt. Gleichzeitig ist damit zu rechnen, daß das Kristallvolumen noch schneller abgenommen haben könnte, als es der Reflex (006) anzeigt, denn dieser dürfte ja ebenfalls extinktionsbehaftet gewesen sein. In Abschnitt 5.2.2. ist beschrieben, wie die Daten N-700 schließlich korrigiert wurden.

Am Ende des ersten Abschnittes (5° - 80° 2θ) stand die Messung wahrscheinlich für längere Zeit. Danach war die Halbwertsbreite der Kontrollreflexe auf das Doppelte angewachsen. Von diesem Zeitpunkt an wandern auch die Maxima der Kontrollreflexe - insbesondere von (006) - langsam aus den Zentren der Scanbereiche. Der Kristall scheint sich allmählich desorientiert zu haben. Mit aus diesem Grund wurden schließlich nur die Reflexe aus der ersten Schale ($2\theta < 80^{\circ}$) weiter ausgewertet.

4.4.3. Experimentelle Probleme und Lösungsmöglichkeiten

Fluoride reagieren bei höheren Temperaturen im Allgemeinen leicht mit Spuren von Sauerstoff oder Wasser. Die Trifluoride der seltenen Erden nehmen zunächst Sauerstoff auf den Fluorplätzen auf. Die Ladung wird dann über Leerstellen im Anionengitter ausgeglichen. Durch Sauerstoffgehalte von bis zu einigen Mol-Prozenten wird die Tysonit-Struktur sogar stabilisiert (SOBOLEV u. a. 1976a).

Wenn LaF_3 an Luft erhitzt wird, zerfällt es zunächst zu LaOF , schließlich zu La_2O_3 . ZACHARIASEN (1951) beobachtete im Röntgendiagramm von LaF_3 -Pulver, das er für zwei Stunden auf 1195 K erhitzt hatte, nur mehr die Linien einer $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_{1+x}$ -Phase ($x < 0,4$). GMELIN (1976) S. 109ff gibt weitere Informationen über den Ablauf von Oxidation und Hydrolyse bei LaF_3 .

Um Röntgen-Beugungsdaten bei Temperaturen von einigen 100°C aufzunehmen, fixiert man die Kristalle üblicherweise in Glaskapillaren. Geheizt wird mit einem Luftstrom, der von außen auf den Kristall geblasen wird. Die Kapillare verhindert zwar, daß die heiße Luft den Kristall direkt berührt, aber auch das Glas kann Sauerstoff abgeben. Wenn es ein Silikatglas ist, dann kann zudem auch das Silizium mit den frei werdenden Fluor die flüchtige Verbindung SiF_4 eingehen. Die Resultate der ersten Stuttgarter Heizversuche mit LaF_3 sind sehr wahrscheinlich auf solche Reaktionen zurückzuführen.

Andererseits muß das Material der Kapillare resistent gegen die heiße Luft, mechanisch stabil bis zu einigen 100°C und gleichzeitig durchsichtig für die verwendete Strahlung sein. Für Röntgenmessungen steht hier praktisch nur Quarzglas zur Verfügung. Der Kontakt zwischen Kristall und Kapillare kann allerdings noch durch eine Isolierschicht verhindert werden, die selbst mechanisch nicht mehr so stabil zu sein braucht.

Um Daten an Li_3N (ZUCKER u. SCHULZ 1982b) und PbF_2 (SCHULZ u. a. 1982) aufzunehmen, verwendeten die Autoren Lindemanglas. Das ist ein Lithium-Beryllium-Boratglas, enthält also

kein Silizium. Oberhalb von 500 K wird es weich, deshalb wurde für diese Versuche ein Markröhrchen aus Lindemannglas, das den Kristall enthielt, in einer Quarzglaskapillare festgeschmolzen. Damit konnten bei Temperaturen bis zu 888 K, beziehungsweise 625 K noch Daten gesammelt werden. Für Röntgenmessungen kämen grundsätzlich auch Schutzschichten aus Graphit in Frage.

Zur Messung der Daten R-520 wurde wohl die Methode mit Lindemannglas angewandt. Der Kristall war dabei möglicherweise nicht mehr ausreichend fixiert. Jedenfalls kann der einmalige Intensitätseinbruch auf einer mechanischen Instabilität beruhen. Der Kristall wurde dann in Laufe der Messung wieder nachorientiert. Sein Volumen war offenbar konstant geblieben.

Bei der Messung von Neutronendaten dürfte ein LaF_3 -Kristall mit mehr Aussicht auf Erfolg stabil zu halten sein. Wegen der schwächeren Absorption kann der Kristall hier auch durch Metallschichten isoliert werden. Bei der Messung der Daten N-700 wurde dafür eine Vanadiumkapsel benutzt. Wahrscheinlich ist aber der Kristall dabei in das Vakuum innerhalb der Kapsel verdampft. Das könnte man verhindern, indem man einen Kristall beispielsweise mit Platin bedampft.

Allerdings gaben Leitfähigkeitsmessungen Hinweise darauf, daß sich sauerstoffreiche Oberflächenschichten auch unter den Edelmetallelektroden gebildet haben könnten, die dafür verwendet wurden (CHADWICK u. a. 1979). Auch andere Autoren führen Widersprüche in den Ergebnissen solcher Experimente auf den Einfluß von Sauerstoff zurück, obwohl sich die Kristalle in Stickstoff- oder Edelgas-Atmosphäre befanden (WAPENAAR u. SCHOONMAN 1978; SCHOONMAN u. a. 1980). Zudem mußten die Proben zu Leitfähigkeitsmessungen allenfalls für einige Stunden auf hohen Temperaturen gehalten werden. Es wäre also zunächst zu prüfen, ob ein Kristall auch für die 100 bis 200 Stunden stabil bleibt, die man benötigt, um einen Datensatz aufzunehmen.

5. Zur Auswertung

5.1 Verfeinerung - Allgemeines

Als ersten Schritt für jeden Datensatz haben wir das harmonische Strukturmodell verfeinert. Dabei wurden 19 Strukturparameter, der Skalenfaktor, der Extinktionsparameter und der Zwillingsparameter angepaßt. Wenn die Daten hexagonal gemittelt waren, dann war der Zwillingsparameter auf $\alpha = 0.5$ festgesetzt. Dem Formalismus entsprechend, der in Abschnitt 3.4. beschrieben ist, wurde stets der gewichtete R-Wert für Intensitäten nach Gleichung (12) minimalisiert. Die Daten wurden mit $\sigma(I)^{-2}$ gewichtet.

Im Folgenden wird der gewichtete R-Wert mit " R_w " bezeichnet. " R " und " Gof ." sind dann der ungewichtete R-Wert und der "Goodness of Fit"-Parameter für Intensitäten, wie bei CRUICKSHANK (1959), bzw. HAMILTON (1974) definiert.

Reflexe, die in der Raumgruppe $P\bar{3}c1$ ausgelöscht sind, haben wir aus den Verfeinerungen ausgeschlossen. Alle anderen Reflexe wurden verwendet. Die Ausnahmen für die Daten R-520 sind ausdrücklich angegeben. Intensitätsangaben enthalten auch dann Information, wenn sie kleiner sind, als ihre Standardabweichungen. Schlösse man sie aus, dann würde man Parameterwerte zulassen, die den entsprechenden schwachen Reflexen theoretisch beliebig hohe Intensitäten zuweisen könnten.

Grundsätzlich wurde der gesamte jeweils verwendete Parametersatz gleichzeitig freigegeben und so lange verfeinert, bis in den Programmausgaben keine Drift mehr zu erkennen war. Verschiebungen an R-Werten und "Goodness-of-fit" waren dann für mindestens zwei Zyklen kleiner als $1 \cdot 10^{-4}$. Verschiebungen an den Parametern waren um diesen Faktor kleiner, als deren Standardabweichungen.

Die Streukurven für La^{3+} und F^- wurden analytisch dargestellt. Die Koeffizienten dafür sind in den "International Tables" (Band 4, 1974) angegeben. Von dort wurden auch die Dispersionskorrekturen $\Delta f'$ und $\Delta f''$ für Silber- und Molybdänstrahlung und die Streulängen für Neutronen genommen.

Für die Extinktionskorrektur benutzten wir die Gleichungen nach BECKER u. COPPENS (1974). Korrigiert wurde schließlich für sekundäre Extinktion vom Typ I, mit der Beschreibung der Mosaikverteilung durch eine Lorentzfunktion. Alle anderen Modelle ergaben schlechtere oder nicht signifikant bessere R-Werte.

Die Strukturparameter variierten im Rahmen ihrer Standardabweichungen nicht merkbar mit den Extinktionsmodell. Insbesondere hatte es keinen Einfluß, ob die Extinktion als Funktion der mittleren Streukraft berechnet wurden, oder für jede Zwillingsdomäne einzeln.

Für LaF_3 ist das auch zu erwarten. Im Datensatz N-22 trig. beispielsweise sind 31 Reflexe mit Korrekturfaktoren γ kleiner 0.9 zu finden. Davon sind 29 Idealstruktur-Reflexe. Gerade dieser Teilsatz, der von der Extinktionskorrektur in erster Linie betroffen ist, wird durch die Verzwilligung kaum verändert : die mittleren Intensitäten unterscheiden sich hier wenig von den Einkristall-Intensitäten.

Besetzungswahrscheinlichkeiten für Fluor wurden wiederholt von Neuem verfeinert und dann wieder auf den Wert 1 zurückgesetzt. Aus den Daten N-700B hex. wurde eine Unterbesetzung von $3 \pm 1\%$ für das Fluor(1)-Gitter bestimmt. Bei den Daten R-520B trig. wich keiner der drei Besetzungsparameter signifikant vom Ausgangswert ab. Aus den Raumtemperaturdaten ergaben sich Unterbesetzungen von bis zu 1% für das gesamte Fluorgitter, bis zu maximal 2.6% für einzelne Gitterkomplexe. Die Werte variierten unsystematisch mit der Temperaturfaktor-Ordnung und von Datensatz zu Datensatz. So kann man hier nur feststellen, daß das Fluorgitter unterbesetzt ist - an der Grenze der Nachweisbarkeit.

Temperaturfaktoren, beziehungsweise Pdf's veränderten sich nicht merkbar mit den Besetzungswahrscheinlichkeiten. So können wir diese Parameter im Folgenden außer Acht lassen.

5.2. Auswertung der Hochtemperaturdaten

5.2.1. Röntgendaten R-520

Während der Messung der Daten R-520 war der Kontrollreflex einmalig auf etwa 20% der durchschnittlichen Intensität abgesunken. Demnach wurden die Intensitäten für eine geschlossene Gruppe von Reflexen zu klein gemessen. Es war damit zu rechnen, daß auch andere Reflexe verfälscht sein würden. Der Kristall war relativ groß und bezüglich der Zwillings-Orientierungen möglicherweise inhomogen zusammengesetzt. So können deren Intensitätsbeiträge durch Extinktion und Absorption unterschiedlich betroffen sein. In der hier besonders deutlichen Umweganregung liegt eine weitere mögliche Fehlerquelle.

Zuerst wurden beide Datensätze bezüglich der Absorption korrigiert. Aus den Gitterkonstanten wurde eine Röntgendichte von 5.85 g/cm^3 berechnet und daraus ein linearer Absorptionskoeffizient von 190.0 cm^{-1} für Mo- K_α Strahlung. μ^*r beträgt dann 4.77 .

Die Daten wurden für Werte μ^*r von 4.6 bis 5.0 korrigiert und auf die unten beschriebene Weise verfeinert. Korrekturfaktoren wurden den Int. Tables entnommen (Int.Tab. Vol.II, Birmingham 1959 S.302f). Die Werte wurden in 20 linear interpoliert. Für $\mu^*r=4.8$ ergab sich ein schwaches Minimum des R-Wertes ($R_{(w)}=8.49\%$, 8.46% und 8.51% für $\mu^*r=4.6$, 4.8 und 5.0).

Beide Datensätze wurden dann simultan mit harmonischen Temperaturfaktoren und je einem Skalenfaktor verfeinert. Nachdem die Konvergenz erreicht war, benutzten wir nur mehr solche Intensitäten zur weiteren Verfeinerung, die im jeweils laufenden Zyklus um weniger als das 20-fache ihrer Standardabweichung von den theoretischen Werten abwichen. Von insgesamt 946 Reflexen wurden 35 ausgeschlossen. Davon waren 15 hintereinander während des erwähnten Intensitätseinbruches gemessen worden. Der R-Wert sank von 28.21% auf 8.46%. Die

Parameter änderten sich durchweg um weniger als ihre Standardabweichungen. Der "doppelte" Datensatz ist in Tabelle 1b auf Seite 28 als "R-520A trig." bezeichnet.

Schließlich wurden die äquivalenten Reflexe aus den beiden Teilsätzen gemittelt. Reflexe, die vorher von der Verfeinerung ausgeschlossen waren, sind dabei nicht mehr berücksichtigt worden. Der R-Wert sank noch einmal von 8.46% auf 7.15%. Der gemittelte Datensatz "R-520B trig." wurde dann wie die Raumtemperaturdaten weiter ausgewertet.

5.2.2. Neutronendaten N-700

Während der Messung der Daten N-700 waren die Intensitäten der zwei Kontrollreflexe (300) und (006) abgefallen, $I_{(006)}$ schneller als $I_{(300)}$. Der Erklärung entsprechend, die in Abschnitt 4.4.2.2. dafür gegeben wurde, wäre es sinnvoller, die Daten dem Verlauf von $I_{(006)}$ entsprechend zu korrigieren. Die internen R-Werte aus der Mittelung bestätigen das ebenso, wie die R-Werte aus Verfeinerungen - siehe hierzu die Werte in den Tabellen 3 und 4 (Seiten 46 und 48).

Zunächst wurde jede Intensität mit einem Korrekturfaktor proportional zu $1/I_{(006)}$ multipliziert. Der jeweils aktuelle Wert $I_{(006)}$ wurde linear aus den Kontrollmessungen interpoliert. Als Interpolationsvariable diente die laufende Nummer n der Intensitätsmessungen. Die Stützpunkte wurden so gewählt, daß die entsprechenden Werte $I_{(006)}$ in einem ununterbrochenen Durchlauf zusammen mit der jeweils zu korrigierenden Intensität gemessen worden war. In Abbildung 3 auf Seite 45 ist eingetragen, wann die Messung unterbrochen worden war. Wie lange diese Unterbrechungen jeweils dauerten, war jedoch aus den Protokollen nicht mehr festzustellen.

Der derart vorläufig korrigierte Datensatz wurde ausgewertet, damit im Vergleich mit der endgültigen Auswertung festgestellt werden konnte, inwieweit die systematischen Fehler überhaupt noch eine eindeutige physikalische Aussage zulassen.

Solange nur Temperaturfaktoren bis zur dritten Ordnung angepasst wurden, erhielten wir vergleichbare Parametersätze. In der physikalischen Aussage stimmen diese Ergebnisse mit denen aus der endgültigen Auswertung überein, die in Abschnitt 9.2. dargestellt und interpretiert sind.

Bezüglich der physikalischen Schlüsse, die aus dem Ergebnis zu ziehen sind, hatte es hier auch keinen Einfluß, ob nur die Reflexe aus der ersten Schale ($2\theta < 80^\circ$) verwendet wurden, oder alle Reflexe. Offenbar sind die Reflexe aus den höheren Schalen bereits derart mit Fehlern behaftet, daß sie keine zusätzliche Information mehr einbringen. Die Standardabweichungen der Parameter werden auch nicht systematisch kleiner oder größer, wenn diese Reflexe in die Verfeinerung mit einbezogen werden.

Bei der endgültigen Korrektur der Daten N-700 wurde berücksichtigt, daß das Kristallvolumen, und damit die Intensität aller schwächeren Reflexe, noch schneller abgenommen haben könnte, als es der Meßwert $I_{(006)}$ anzeigt. Außerdem wäre dann auch der Extinktionsparameter während der Messung kleiner geworden - siehe hierzu in Abschnitt 4.4.2.2.

Im Modell nach Becker und Coppens für die sekundäre Extinktion vom Typ I hängt der Extinktionsfaktor eines Reflexes von dem Produkt p dreier Größen ab :

$$y = f(p) ; \quad p = (I_{kin} * g * \bar{T}) \quad (23)$$

Dabei ist I_{kin} : die kinematische Intensität $|F|^2$
 g : der Extinktionsparameter
 $\bar{T}$: die absorptionsgewichtete mittlere Weglänge der gebeugten Strahlung im Kristall

Wenn Extinktionsparameter und Kristallvolumen zeitlich veränderlich sind, läßt sich schreiben :

$$I_{obs}(t) = I_{kin} * f(I_{kin} * g(t) * \bar{T}) * v(t) \quad (24)$$

Dabei ist $I_{obs}(t)$: zum Zeitpunkt t gemessene Intensität
 $v(t)$: Volumen, relativ zum Ausgangsvolumen
 $v(t) = V(t)/V(0)$

Die Kontrollreflexe (300) und (006) wurden stets als Paar unmittelbar hintereinander gemessen. Damit läßt sich auch das Verhältnis der zwei beobachtbaren Intensitäten im Lauf der Messung verfolgen : $V_{\text{obs}} = I_{\text{obs}1}/I_{\text{obs}2}$

Man kann nun auch die Produkte $p(t) = (I_{\text{kin}} * g(t) * T)$ und den Parameter $v(t)$ für jede Kontrollmessung bestimmen. Die entsprechenden Gleichungen sind im Anhang A4 gegeben. In diese Gleichungen muß noch ein fester Wert V_{kin} für das Verhältnis der kinematischen Intensitäten eingesetzt werden. Den Wert $I_{\text{kin}}(300)/I_{\text{kin}}(006)$ können wir hier zu 2.0 ± 0.1 angeben. In diesem Bereich schwankte das Verhältnis der Werte, die aus den vorangegangenen Verfeinerungen bestimmt wurden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3 auf der folgenden Seite aufgetragen.

Nach dieser Rechnung hätte der Kristall am Ende der ersten Meßperiode bereits 44% seines Volumens verloren, während $I_{(006)}$ erst um 32% schwächer geworden war. Der Effekt des Volumenschwundes wird korrigiert, indem jede Intensität mit $1/v(t)$ multipliziert wird. Die Werte $v(t)$ wurden dazu interpoliert, wie oben für $I_{(006)}$ beschrieben ist.

Der Wert $p(t)$ ist am Ende des ersten Abschnittes der Messung auf ein Sechstel seines Ausgangswertes abgesunken. Die Werte für den zweiten und dritten Abschnitt ergäben sich dann - physikalisch sinnlos - negativ. Das Verhältnis der Meßwerte $I_{(300)}/I_{(006)}$ übersteigt hier den kinematischen Grenzwert von 2.0 - bis hin zum Wert 3.7 am Ende der gesamten Messung. Dieser Teil der Daten ist möglicherweise bereits dadurch beeinträchtigt, daß sich der Kristall dejustierte. Deshalb wurden nur mehr die Reflexe aus der ersten Schale, mit 20- Werten bis zu 80° weiter ausgewertet.

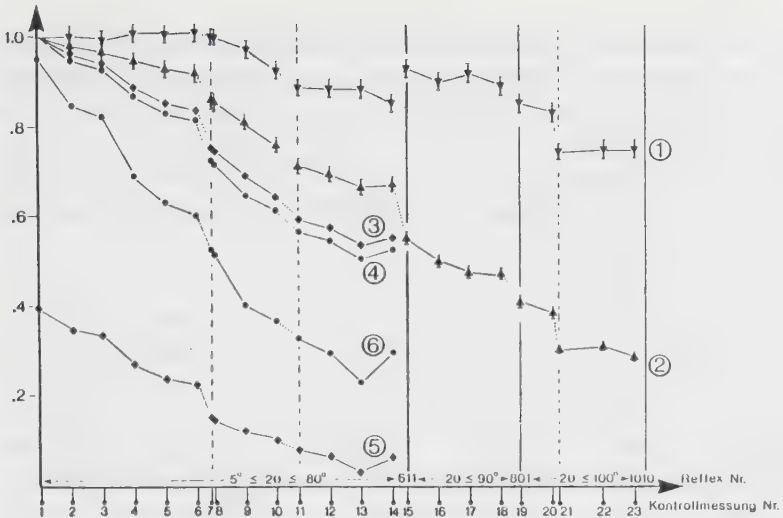


Abbildung 3

Kontrollintensitäten und Korrekturgrößen für die Daten N-700
Aufgetragen sind :

- 1 $I_{(300)}$, relativ zum Ausgangswert
- 2 $I_{(006)}$, relativ zum Ausgangswert
- 3 $v(t)$ aus der Korrektur mit $v_{kin}=2.0$
- 4 $v(t)$ aus der Korrektur mit $v_{kin}=2.5$
- 5 $p(t)$ für $v_{kin}=2.0$ in Einheiten von $1.5 \cdot 10^5 \frac{\text{Å}^3}{\text{Å}}$
- 6 $p(t)$ für $v_{kin}=2.5$ in Einheiten von $1.5 \cdot 10^5 \frac{\text{Å}^3}{\text{Å}}$

Als Abszissenwert wurde die laufende Nummer der jeweiligen Intensitätsmessung verwendet. Die senkrechten Linien bezeichnen, wo die Messung unterbrochen worden war. Die dort eingetragenen Kontrollreflexe wurden als jeweils erste nach den Neustart gemessen.

Zunächst wurde das harmonische Strukturmodell mit den ungemittelten, mit $1/v(t)$ korrigierten Daten verfeinert. Die ebenfalls interpolierten Werte $p(t) = (I_{kin}(300) * g(t) * \bar{T})$ wurden für jeden Reflex an Stelle eines individuellen T eingelesen. Diese Größe, die mittlere Weglänge der Strahlung im Kristall, kann für jeden Reflex einen eigenen Wert haben. Nur für kugelförmige Kristalle beträgt $\bar{T}$ konstant $1.5 * \text{Radius}$. Hier wurde auf diese Weise mit berücksichtigt, daß mit der Größe des Kristalles auch der Wert $\bar{T}$ während der Messung abnimmt.

Der Extinktionsparameter g_0 , der gleichzeitig verfeinert wurde, übernahm nun die Funktion, den Faktor $I_{kin}(300)$ aus den Produkten $I_{kin}(hkl) \cdot p(t)$ herauszukorrigieren :

$$p(hkl) = I_{kin}(hkl) \cdot (I_{kin}(300) \cdot g(t) \cdot \bar{T}) \cdot g_0 \quad (25)$$

Wenn g_0 zum Wert $1/I_{kin}(300)$ konvergiert, dann ergibt sich wieder :

$$p(hkl) = I_{kin}(hkl) \cdot g(t) \cdot \bar{T}$$

Wir haben dieses Verfahren für Eingabewerte V_{kin} im Bereich von 1.9 bis 2.7 durchgeführt. Bei $V_{kin}=2.5$ liegt mit $R_{(w)}=9.88\%$ ein Minimum des R-Wertes. Das Minimum ist schwach : für $V_{kin}=2.0$ liegt der R-Wert um 0.18% höher bei 10.06%. Im Bereich zwischen 2.0 und 2.1 für V_{kin} sind die Ergebnisse insofern in sich konsistent, als hier der Parameter g_0 zum erwarteten Ergebnis $1/I_{kin}(300)$ konvergiert. Der Wert $I_{kin}(300)/I_{kin}(006)$, der sich aus diesen Rechnungen ergibt, liegt zwischen 2.00 bei $V_{kin}=1.9$ und 2.07 bei $V_{kin}=2.7$. Die Parameter des harmonischen Strukturmodells variierten über den gesamten Bereich nur innerhalb ihrer Standardabweichungen.

In Tabelle 3 sind $R_{(w)}$ -Werte und Gof.-Parameter angegeben, die die der ungemittelte Datensatz mit dem harmonischen Strukturmodell ergab - ohne Korrektur, dem Verlauf der Kontrollintensitäten $I_{(300)}$ und $I_{(006)}$ entsprechend korrigiert, und schließlich korrigiert wie hier beschrieben.

Tabelle 3 R-Werte aus den ungemittelten Daten N-700

Korrektur :	keine	$I_{(300)}$	$I_{(006)}$	$V_{kin}=2.0$	$V_{kin}=2.5$
$R_{(w)}$	: 17.32%	15.17%	11.35%	10.06%	9.88%
Gof.	: 2.03	1.78	1.33	1.18	1.16

Der R-Wert verbessert sich noch einmal signifikant, um 1.3% bis 1.5%. Der Korrekturparameter V_{kin} selbst scheint keinen entscheidenden Einfluß mehr auf das Ergebnis zu haben. Um zu prüfen, inwieweit das auch auf die anharmonischen Parameter zutrifft, haben wir die beiden mit $V_{kin}=2.0$ und $V_{kin}=2.5$

korrigierten Datensätze parallel weiter ausgewertet. Auch hier haben wir keine qualitativ bezeichnenden Unterschiede mehr festgestellt.

Nachdem das harmonische Strukturmodell angepaßt war, wurden die gemessenen Intensitäten mit den berechneten Extinktionsfaktoren y_{calc} korrigiert:

$$I_{\text{kor}} = I_{\text{obs}}/y_{\text{calc}} \quad (26)$$

Die extinktionskorrigierten Daten wurden dann in die trigonale Lauesymmetrie gemittelt, wobei die einzelnen Meßwerte mit σ_I^{-2} gewichtet waren:

$$I = \Sigma(I * \sigma_I^{-2}) / \Sigma(\sigma_I^{-2}) \quad (27)$$

Dabei ist hierin und in den folgenden Gleichungen (28) und (29) über die jeweils n Reflexe einer symmetrieäquivalenten Gruppe zu summieren.

Die Standardabweichungen der Mittelwerte können aus den Fehlern der Einzelmessungen bestimmt werden:

$$\overline{\sigma}_{I1} = [\Sigma(\sigma_I^{-2})]^{-1/2} \quad (28)$$

- oder aus der Streuung der einzelnen Meßwerte:

$$\overline{\sigma}_{I2} = [\{\Sigma(I^2) * n - (\Sigma I)^2\} / n * (n-1)]^{1/2} \quad (29)$$

Als Meßfehler des Mittelwertes wurde der jeweils größere Wert weiter verwendet.

In Tabelle 4 sind die inneren R -Werte und χ^2/f für die Mittelungen angegeben - zum Vergleich auch die Werte für die unkorrigierten, bzw. vorläufig korrigierten Daten. Dabei ist:

$$R_{Iw} = [\Sigma(\Delta^2/\sigma^2) / \Sigma(I^2/\sigma^2)]^{1/2}; \quad \Delta = \bar{I} - I \quad (30)$$

$f = n(\text{ungem.}) - n(\text{gem.})$; Freiheitsgrade der Mittelung

$$\chi^2/f = \Sigma(\Delta^2/\sigma^2) / f \quad (31)$$

Offenbar sind die schwachen Überstruktur-Reflexe bereits derart mit Meßfehlern behaftet, daß sich die Korrektur in den R_{Iw} - und χ^2/f -Werten kaum auswirkt. Umso deutlicher ist der Effekt für die intensiven Idealstruktur-Reflexe.

Tabelle 4 Trigonale Mittelung der Daten N-700

Korrektur :	keine	$I_{(300)}$	$I_{(006)}$	$V_{kin}=2.0$	$V_{kin}=2.5$
1. Idealstruktur-Reflexe, $f = 54$:					
R_{Iw} :	9.89%	7.83%	6.22%	5.00%	5.06%
χ^2/f :	5.20	3.21	1.81	1.33	1.37
2. Überstruktur-Reflexe, $f = 112$:					
R_{Iw} :	25.81%	25.62%	25.03%	24.77%	24.71%
χ^2/f :	1.40	1.39	1.34	1.33	1.33

Die Zwillingsparameter α aus allen Verfeinerungen korrigierter Daten stimmten innerhalb ihres Fehlers von typischerweise ± 0.02 mit dem Wert 0.5 überein. Die Daten N-700 konnten also ohne Verlust an Information hexagonal gemittelt werden. Dies geschah mit den trigonal vorgemittelten Daten, ohne Verwendung von Gewichten. Der Fehler des Mittelwertes wurde festgesetzt zu :

$$\overline{\sigma_I(HKL)} = 0.5 * [\sigma_I(HKL)^2 + \sigma_I(KHL)^2]^{1/2} \quad (32)$$

So war bei allen Datensätzen verfahren worden, um die Überlagerung der Intensitäten durch die Zwillingsoperation zu simulieren.

Von den insgesamt 583 Meßwerten im Bereich bis zu $80^\circ 2\theta$ gehören 86 zu "verbotenen Reflexen". Die restlichen 497 Werte wurden zu 331 unabhängigen Reflexen in der trigonalen, zu 200 in der hexagonalen Symmetrie gemittelt. Alle im Folgenden weiter besprochenen Ergebnisse stammen aus der Auswertung der mit $V_{kin}=2.0$ korrigierten, hexagonal gemittelten Daten N-700. Dieser Datensatz wurde mit "N-700B hex." bezeichnet - wie zum Beispiel in Tabelle 1b (Seite 28).

Mit dem harmonischem Strukturmodell ergeben sich folgende R-Werte :

Tabelle 5 R-Werte aus den gemittelten Daten N-700

Mittlung :	trigonal		hexagonal	
Korrektur mit $V_{kin} =$	2.0	2.5	2.0	2.5
$R(w) :$	8.15%	8.13%	6.16%	6.37%
Gof. :	1.01	0.97	0.98	0.98

Die "Goodness of Fit" hat Werte nahe 1, das heißt, die Residuals $\Delta = I_{obs} - I_{calc}$ liegen nun im Bereich der Meßfehler. Die Anpassung kann nicht mehr entscheidend verbessert werden. Allenfalls für einzelne Parameter können sich noch signifikante Werte ergeben. Das trifft auf einige thermische Parameter dritter Ordnung zu - siehe dazu in Abschnitt 9.2.

Die niedrigen Gof.-Werte könnten allerdings auch dadurch vorgetäuscht sein, daß die Meßfehler σ_I überschätzt wurden. Die Multiplikation aller σ_I mit einem konstanten Faktor a würde die "Goodness of Fit" durch a dividieren, ohne daß sich am Resultat der Verfeinerung sonst etwas änderte.

Der Fehler jeder Intensitätsmessung ergab sich zu :

$$\sigma_I = [(I \cdot f)^2 + \sigma_{stat}^2]^{1/2} \quad (33)$$

σ_{stat} ist der Fehler aus der Zählstatistik und enthält auch den Beitrag der Untergrundkorrektur. Der Faktor f stellt einen oberen Grenzwert für den relativen Fehler σ_I/I dar. In ihm sind alle Schwankungen berücksichtigt, die auf kurzzeitige Instabilitäten der Strahlungsquelle und Ungenauigkeiten in der Zählkette zurückgehen. Hier wurde der Wert f zu $f=0.02$ eingesetzt - nach der persönlichen Mitteilung von Dr. Heger aus Karlsruhe ein Erfahrungswert für das verwendete Gerät. Der Beitrag der Korrekturfaktoren zu dem Meßfehlern wurde vernachlässigt.

Allenfalls die Fehler der gemittelten Intensitäten können etwas überhöht sein, und zwar dadurch, daß von den Fehlern σ_I für das Ergebnis der trigonalen Mittelung stets der größere gewählt wurde : $\overline{\sigma_{I1}}$ oder $\overline{\sigma_{I2}}$ nach Gleichung (28) bzw. (29). Dadurch verringert sich der R-Wert. Wenn nur der Fehler σ_{I1} verwendet wird, dann erhält man mit dem hexagonal gemittelten Satz einen R-Wert von 6.84%, also etwa 0.7% mehr, als der entsprechende Wert von 6.16% für die Daten N-700B hex.

Vor Allem werden die Gewichte günstiger verteilt : Im ersten Fall ergibt sich der mittlere Wert $(\Delta/\sigma)^2$ für die 13 stärksten Reflexe des hexagonalen Satzes zu etwa 6, für die 187 restlichen Reflexe zu 1.3 ($\Delta = I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}}$). Im vorliegenden Gewichtsschema ergibt sich die mittlere quadratische Abweichung $(\Delta/\sigma)^2$ für die 13 stärksten Reflexe zu etwa 2, für die 187 schwächeren Reflexe zu 0.9. Über die schwächeren Reflexe und über einzelne $\sin\theta/\lambda$ -Bereiche sind die $(\Delta/\sigma)^2$ -Werte gleichmäßig verteilt, mit statistischen Schwankungen.

Die starken Reflexe sind immer noch zu hoch gewichtet. Mit einer willkürliche Änderung der Gewichte ändern sich jedoch die Parameterwerte nicht mehr signifikant. Das hat eine Testrechnung gezeigt. Allerdings hatten sich die anharmonischen Parameter für Lanthan und Fluor(2) als empfindlich gegen den vorangegangenen Wechsel des Wichtungsschemas erwiesen - siehe hierzu in Abschnitt 9.2.1.

Im Ganzen konnten die systematischen Fehler so weit aus den Daten N-700 herauskorrigiert werden, daß sie keinen entscheidenden Einfluß mehr neben den statistischen Fehlern haben. Wir erhalten Strukturparameter, die physikalisch sinnvoll interpretiert werden können. Das ist in den Abschnitten 6.2. und 9.2. gezeigt.

6. Das harmonische Strukturmodell für LaF_3

6.1. Parameter aus Raumtemperatur-Daten

In Tabelle 6a auf der folgenden Seite sind die Ergebnisse für das harmonische Strukturmodell und die drei Raumtemperatur-Datensätze aufgeführt. Die Koordinaten sind als Abweichungen $\Delta x, \Delta y, \Delta z$ von den Positionen der Idealstruktur angegeben. Um die üblicherweise sonst benutzten Koordinaten zu erhalten, ist 0.66667 zu Δx für Lanthan zu addieren, 0.3333 zu Δx für Fluor(1) und 0.25 zu Δz für Fluor(2). Δy und Δz für Fluor(1) sind identisch mit den Koordinatenwerten selbst

Der Debye-Waller Faktor berechnet sich aus den hier gegebenen U_{ij} zu $\exp\{-2\pi^2(H^2(a^*)^2U_{11} + \dots + 2HKa^*b^*U_{12} + \dots)\}$.

Die erste Spalte enthält die Ergebnisse von ZALKIN u. TEMPLETON (1985), die einen Neutronendatensatz von GREGSON u. a. (1983) verfeinert haben. Für die fünfte Spalte wurden die Parameter gemittelt, die Fehler dort sind die Standardabweichungen der Mittelwerte.

Besonders die Ergebnisse aus den Neutronendaten stimmen gut miteinander überein. Alle Parameter unterscheiden sich hier um weniger als das Dreifache der Standardabweichungen, bis auf U_{13} für Fluor(1) und Z für Fluor(2) um weniger als das Doppelte.

Die Temperaturfaktoren aus den Röntgendaten sind allgemein etwas größer. Nur U_{33} für Fluor(2) ist bei beiden Sätzen kleiner, als bei den Neutronendaten. Außerdem weichen hier Z für Fluor(2) und Y und Z für Fluor(1) im selben Sinn von den Koordinaten aus den Neutronendaten ab.

Eine Ursache kann darin liegen, daß die tatsächlichen Elektronenverteilungen um die Kerne durch die Formfaktoren nicht genau beschrieben werden. Diese Fehlerquelle fällt bei der Verfeinerung von Neutronendaten weg. Deshalb sind deren Ergebnisse im Zweifelsfall vorzuziehen.

Tabelle 6a Laf3 - Raumtemperatur-Parameter

Daten :		N-22 tr.f.R.		R-22 tr.f.R.		R-20 tr.f.R.		Mittelwerte	
R(u) :		3.57 %		3.09 %		3.28 %			
R :		2.45 %		2.49 %		2.56 %			
Coef.		1.68		1.53		1.32			
a	1/2 fix	-.517(2)		-.634(3)		-.882(3)			
Lanthan									
Δx		-.0069(1)		-.00696(4)		-.00692(2)		-.00694(4)	
U11		0.055(3)		0.051(1)		0.071(1)		0.056(1)	
U22		0.056(4)		0.054(1)		0.072(1)		0.06(1)	
U33		0.048(3)		0.046(1)		0.062(1)		0.051(1)	
U23		0.008(3)		0.007(1)		0.007(1)		0.006(1)	
Fluor(1)									
Δx		0.0326(2)		0.0323(1)		0.0324(2)		0.0325(3)	
Δy		0.0536(2)		0.0535(1)		0.0540(2)		0.0541(3)	
Δz		0.0813(2)		0.0813(1)		0.0816(3)		0.0816(2)	
U11		0.0223(5)		0.0230(2)		0.0242(8)		0.0237(9)	
U22		0.0151(4)		0.0149(1)		0.0164(5)		0.0160(8)	
U33		0.0087(4)		0.0083(1)		0.0105(4)		0.0097(8)	
U12		0.0131(4)		0.0131(1)		0.0139(5)		0.0136(7)	
U13		0.0004(4)		0.0013(1)		0.0023(5)		0.0018(6)	
U23		0.0020(4)		0.0023(1)		0.0031(4)		0.0020(6)	
Fluor(2)									
Δz		0.0641(3)		0.0635(1)		0.0647(3)		0.0648(4)	
U11		0.0070(4)		0.0070(1)		0.0109(5)		0.0084(7)	
U33		0.0204(8)		0.0198(2)		0.0180(8)		0.0153(13)	
Fluor(3)									
U11		0.00(5)		0.75(2)		0.103(6)		0.0081(9)	
								0.0469(25)	
								0.0085(12)	
								0.0450(51)	

Tabelle 6b Laf3 - Hochtemperatur-Parameter

Daten :		R-570B tr.f.R.		N-700B hex	
R(u) :		7.17 %		6.16 %	
R :		6.48 %		7.89 %	
Coef.		5.70		0.98	
a		0.83(2)		1/2 fix	
Lanthan					
Δx		0.00453(9)		0.0061(8)	
U11		0.162(3)		0.181(2)	
U22		0.161(4)		0.217(2)	
U33		0.122(3)		0.196(6)	
U23		0.016(3)		---	
Fluor(1)					
Δx		0.029(1)		0.024(1)	
Δy		0.049(1)		0.0455(7)	
Δz		0.019(7)		0.0019(3)	
U11		0.073(5)		0.093(4)	
U22		0.040(4)		0.060(4)	
U33		0.013(2)		0.031(1)	
U12		0.035(4)		0.060(4)	
U13		---		0.009(4)	
U23		---		0.011(1)	
Fluor(2)					
Δz		0.060(2)		0.051(1)	
U11		0.021(2)		0.025(2)	
U33		0.044(5)		0.077(4)	
Fluor(3)					
U11		0.021(4)		0.022(4)	
U33		0.13(2)		0.16(2)	

Einige Temperaturfaktoren aus den Daten R-22 trig. sind um mehr als das Dreifache ihrer Standardabweichungen größer, als die entsprechenden Werte aus Neutronendaten. Das sind alle U_{11} für Lanthan, U_{33} für Fluor(1), U_{11} für Fluor(2) und U_{11} und U_{33} für Fluor(3).

Hohe Temperaturfaktoren können ein Artefakt der Verfeinerung sein, wenn die Extinktion überkorrigiert wird. Wenige sehr starke Reflexe mit großen Korrekturen können das erzwingen : Der stärkste Extinktionsfaktor in diesem Datensatz lag bei $y=0.3$. Verfeinerungen sowohl mit den schwachen Überstruktur-Reflexen als auch mit den Idealstruktur-Reflexen alleine lieferten allerdings ähnlich hohe Werte für diese Parameter.

Möglicherweise sind die hohen Temperaturfaktoren auch ein Zeichen dafür, daß Atompositionen aufgespalten sind. Interpretieren die Überlagerten Reflexe, dann beschreiben sie eine solche Struktur (Abschnitt 3.4.2). Sollte hier tatsächlich bereits eine teilkohärente Überlagerung vorliegen, dann müßten aber auch die Koordinatenwerte zu denen der gemittelten Struktur verschoben sein. Das ist nicht der Fall.

Auf jeden Fall werden die Daten noch gut durch das Modell beschrieben : Der R-Wert entspricht einem R-Wert von etwa 1.5 % für Strukturfaktoren.

6.2. Parameter aus den Hochtemperatur-Daten

In Tabelle 6b sind die harmonischen Parameter aus den Hochtemperatur-Daten angegeben.

Die Atompositionen verschieben sich mit steigender Temperatur etwas zu den Positionen in der idealisierten Struktur. Das entspricht der Beobachtung, daß die relativen Intensitäten der Überstruktur-Reflexe mit steigender Temperatur abnehmen.

Abweichend davon wurde Δx für Lanthan aus den Daten N-700 wieder signifikant größer bestimmt, als aus den Daten R-520. Vermutlich ist der Wert aus den Röntgendaten zu klein. Die Werte aus diesen Daten sind mit größerer Wahrscheinlichkeit noch von unkorrigierten systematischen Fehlern betroffen.

Für die harmonischen Schwingungsparameter erwartet man in erster Näherung, daß sie proportional zur Temperatur T ansteigen :

$$U(T) \approx T^f \quad (34)$$

Exakt gelten würde das für die mittleren Auslenungsquadrate harmonischer Oszillatoren im klassischen Temperaturregime, also oberhalb der Debye-Temperatur.

Hier sind Quotienten $(U(T) \cdot T_0) / (U(T_0) \cdot T)$ aufgeführt - als einfaches Maß dafür, inwieweit die Proportionalität nach Gleichung (34) zwischen $T_0 = 295$ K und 793 K, bzw. 973 K gegeben ist. Der Übersichtlichkeit halber wurden die U_{ij} aus den Tabellen 6a und 6b in "pseudo-isotrope" U -Werte umgerechnet. Im hexagonalen System gilt :

(35)

$$U = (4\pi/3)^2 * [2 * (U_{11} + U_{22} - U_{12}) + 3U_{33}/2 + 3^{1/2}(U_{13} + U_{23})]$$

Setzt man für $U(T_0)$ die Werte aus den Daten N-22 trig ein, so erhält man Quotienten $(U(T) \cdot 295K) / (U(295K) \cdot T)$ von :

Lanthan	Fluor(1)	Fluor(2)	Fluor(3)	
1.13(2)	1.04(10)	0.94(8)	1.08(15)	für $T = 793$ K
1.18(8)	1.21(8)	1.14(7)	1.11(12)	für $T = 973$ K

Bis auf eine Ausnahme sind alle diese Quotienten größer als 1, und zwar signifikant größer für Lanthan und aus den Daten N-700B hex. (973 K) für Fluor(1) und Fluor(2) : Die hier gefundenen U -Werte sind gegenüber denen aus den Daten N-22 trig. überproportional mit der Temperatur angewachsen. Abbildung 4 auf der folgenden Seite zeigt das schematisch.

Die Abweichungen sind durch die Anharmonizität der Potentiale zu erklären. Abseits seiner Minima steigt das Potential nicht mehr so steil an, wie die harmonischen Parabel-Potentiale. Damit werden als Funktion der Teilchenenergie auch die Schwingungsamplituden größer, als es Gleichung (34) voraus-

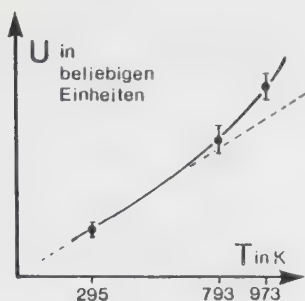


Abbildung 4
Temperaturabhängigkeit
der harmonischen
Schwingungsparameter -
schematisch

sagt. Hinzu kommt, daß die Daten N-22 noch unterhalb der Debye-Temperatur gemessen wurden. Diese liegt bei 360 K (YEN u.a. 1964). Bei 295 K sind die unteren Schwingungszustände dichter besetzt, als es die Boltzmannstatistik verlangt, und damit ergeben sich die U_{ij} etwas zu klein gegenüber den entsprechenden Werten aus Hochtemperatur-Daten.

Wir können also annehmen, daß die Schwingungsparameter in ihrer Größenordnung richtig bestimmt worden sind. Die Ergebnisse aus den Raum- und den Hochtemperaturdaten sind miteinander vereinbar. Allein der Wert U_{33} für Fluor(1) aus den Daten R-520B trig. ist sehr wahrscheinlich zu klein - er liegt bei $60\% \pm 10\%$ des Wertes, der nach Gleichung (34) zu erwarten wäre.

Insgesamt ergibt sich ein geschlossenes Bild für das harmonische Strukturmodell. Im Besonderen sind Form und Lage der Schwingungsellipsoide stets ähnlich bestimmt worden. Die Abbildungen in Abschnitt 6.4. zeigen das an den Pdf's aus den Neutronendaten. Bezüglich der Ionenleitung lassen sich die Ergebnisse für alle Temperaturen im selben Sinn interpretieren - siehe dazu in Kapitel 7.

6.3. Bindungsabstände

Im Folgenden sind die Ergebnisse aus den Neutronendaten weiter dargestellt. Auch für die geometrischen Betrachtungen im folgenden Kapitel wurden die Koordinaten aus den Neutronendaten herangezogen.

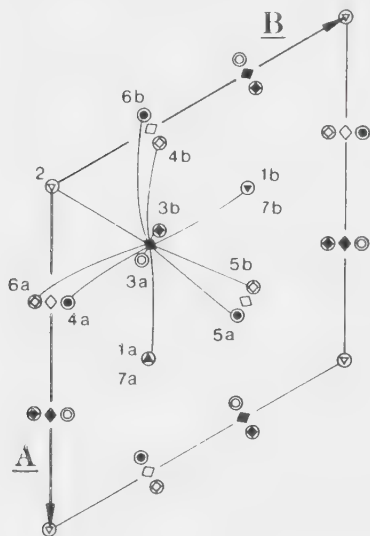


Abbildung 5a

Abstände Lanthan-Fluor in LaF_3
Die Fluorionen sind in der Reihenfolge steigenden Abstandes von der zentralen Lanthan-Position durchnummeriert. Abstände 1a und 1b, 2a und 2b usw. sind gleich. Die Verbindungslinien sind eingezeichnet, um das Bild lesbarer zu machen, physikalisch bedeuten sie nichts. Die Abstandswerte sind in Tabelle 7a gegeben.

Tabelle 7a Abstände Lanthan-Fluor

Nr.	Atom	Koordinaten	Abstand in Å	
			bei 295 K	bei 973 K
0	La	$(2/3-\Delta x, 2/3-\Delta x, \Delta z)$	---	---
1a	F(2)	$(2/3, 1/3, 1/4-\Delta z)$	2.421	2.418
2	F(3)	$(0, 0, 1/4)$	2.450	2.454
3a	F(1)	$(1/3+\Delta x-\Delta y, 1/3+\Delta x, -\Delta z)$	2.466	2.458
4a	F(1)	$(1/3+\Delta x, \Delta y, \Delta z)$	2.495	2.528
5a	F(1)	$(2/3-\Delta x+\Delta y, 2/3-\Delta x, \Delta z)$	2.645	2.684
6a	F(1)	$(1/3+\Delta x-\Delta y, -\Delta y, 1/2-\Delta z)$	3.009	2.969
7a	F(2)	$(2/3, 1/3, -1/4-\Delta z)$	4.001	4.090



Abbildung 5b

Abstände Fluor(1)-Fluor in LaF_3
 Die Abstände sind bezeichnet
 wie in Abbildung 5a, die Werte
 sind in Tabelle 7b gegeben.

Tabelle 7b Abstände Fluor(1)-Fluor

Nr.	Atom	Koordinaten	Abstand in Å	
			bei 295 K	bei 973 K
0	F(1)	$(2/3-\Delta x+\Delta y, 2/3-\Delta x, \Delta z)$	---	---
1	F(1)	$(2/3-\Delta x, 2/3-\Delta x+\Delta y, 1/2-\Delta z)$	2.577	2.578
2	F(1)	$(1/3+\Delta x-\Delta y, 1/3+\Delta x, -\Delta z)$	2.695	2.726
3	F(2)	$(2/3, 1/3, 1/4-\Delta z)$	2.706	2.710
4a	F(1)	$(1+\Delta y, 2/3-\Delta x, -\Delta y)$	2.739	2.710
5	F(3)	$(1, 1, 1/4)$	2.759	2.743
6	F(2)	$(1/3, 2/3, 1/4+\Delta z)$	2.787	2.797
7	F(2)	$(2/3, 1/3, -1/4-\Delta z)$	2.880	2.989
8	F(3)	$(1, 1, -1/4)$	3.469	3.450
9	F(1)	$(1/3+\Delta x, \Delta y, \Delta z)$	3.629	3.744

ZALKIN u. a. (1966) grenzen die Koordinations-Sphäre für Lanthan zwischen den Zeilen Nr.5 und Nr.6 in Tabelle 7a ab. Die Koordinationszahl K_{La} ist dann 9. Der Abstand nimmt aber von Zeile Nr.6 zu Zeile Nr.7 deutlicher sprunghaft zu, so daß man auch die ersten 11 Fluor-Atome als "nächste Nachbarn" betrachten kann. Die Koordinationszahlen $K_{\text{F}(2)}$ und $K_{\text{F}(3)}$ sind 3, für Fluor(1) ergibt sich $K_{\text{F}(1)}=3$ für $K_{\text{La}}=9$ und $K_{\text{F}(1)}=4$ für $K_{\text{La}}=11$.

6.4. Thermische Ellipsoide

Tabelle 8a

Form und Orientierung der thermischen Ellipsoide bei 295 K

Atom	RMS-Amplitude in Å ²	Winkel der entspr. Schwingungs-Achse		
		zu A	zu B	zu C
Lanthan	.071	0°	120°	90°
	.065	90°	65°	29°
	.076	90°	41°	61°
Fluor(1)	.084	75°	58°	32°
	.104	55°	34°	59°
	.153	39°	99°	84°
Fluor(2)	.084	---	---	90°
	.141	90°	90°	0°
Fluor(3)	.086	---	---	90°
	.204	90°	90°	0°

Tabelle 8b

Form und Orientierung der thermischen Ellipsoide bei 973 K

Atom	RMS-Amplitude in Å ²	Winkel der entspr. Schwingungs-Achse		
		zu A	zu B	zu C
Lanthan	.132	0°	120°	90°
	.140	90°	73°	20°
	.147	90°	36°	61°
Fluor(1)	.166	78°	63°	17°
	.197	45°	32°	65°
	.315	47°	74°	81°
Fluor(2)	.158	---	---	90°
	.278	90°	90°	0°
Fluor(3)	.150	---	---	90°
	.403	90°	90°	0°

Die Winkelangaben in den Tabellen 8a und b beziehen sich auf Lanthan bei $(2/3+\Delta x, 0, 1/4)$ und Fluor(1) bei $(1/3+\Delta x, \Delta y, \Delta z)$.

Die "RMS-Ampliduden" sind die mittleren quadratischen Amplituden entlang der Hauptachsen der Ellipsoide.

Abbildung 6a

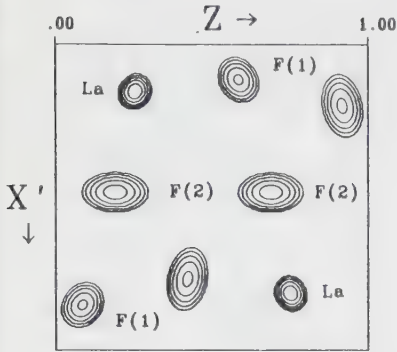


Abbildung 6b

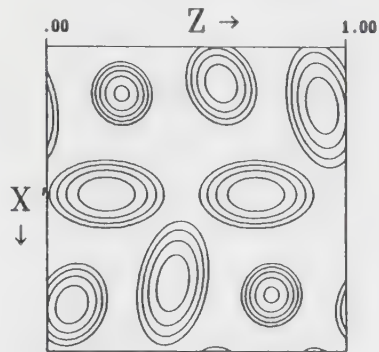


Abbildung 6a

Schnitt durch den Fluor(2)-Kanal Raumtemperatur-Pdf's

Die harmonischen Pdf's aus den Daten N-22 trig., in einem ebenen Schnitt parallel $\underline{C}$. Die Spur des Schnittes in der $\underline{A-B}$ -Fläche ist in Abbildung 8 bezeichnet. Die Höhenlinien sind Linien gleicher Pdf-Werte. In diesem Schnitt sind die Linien Nr.1 bis Nr.5 nach Tabelle 12, Seite 81 gezeichnet - für die zugehörigen Dichtewerte siehe dort. Die Skala ist logarithmisch. Von einer Linie zur jeweils nächstäußeren nehmen die Dichten um einen Faktor 25 ab.

Abbildung 6b

Schnitt durch den Fluor(2)-Kanal Hochtemperatur-Pdf's

Die harmonischen Pdf's aus den Daten N-700b hex., dargestellt, wie in Abbildung 6a. Die innerste Höhenlinie - Nr.1 nach Tabelle 12, Seite 81 - entfällt für die Fluor-Pdf's, weil die entsprechende Fluor-Dichte in den Maxima der Pdf's aus den Daten N-700 nicht mehr erreicht wird.

Abbildung 7a

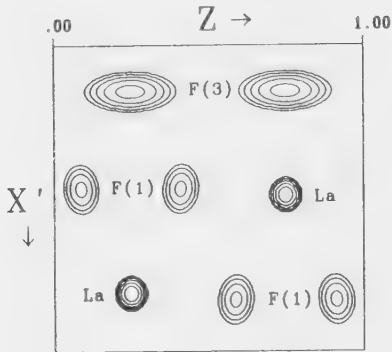


Abbildung 7b

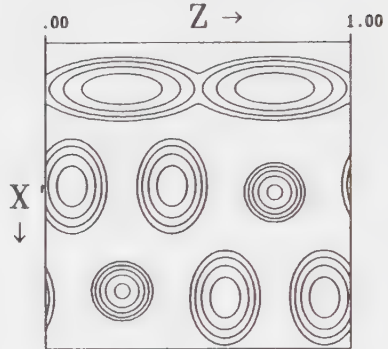


Abbildung 7a

Schnitt durch den Fluor(3)-Kanal - Raumtemperatur-Pdf's

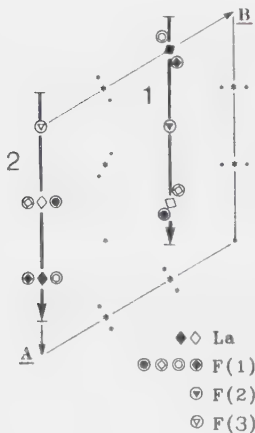
Die harmonischen Pdf's aus den Daten N-22 trig., in der A-C-Achsenfläche geschnitten. Die Spur des Schnittes in der A-B-Fläche ist in Abbildung 8 bezeichnet.

Abbildung 7b

Schnitt durch den Fluor(3)-Kanal - Hochtemperatur-Pdf's

Die harmonischen Pdf's aus den Daten N-700B hex., dargestellt wie in Abbildung 7a.

Abbildung 8



Zu den Abbildungen 6 und 7 :
Lage der Schnittebenen in der LaF_3 -Struktur

1 : X' -Koordinate der Abb.6a,b

2 : X' -Koordinate der Abb.7a,b

Atompositionen sind mit Sternchen bezeichnet, wenn die zugehörigen Pdf's nicht in diesen Abbildungen erscheinen - vergleiche mit Abbildung 2, Seite 5.

Abbildung 9a

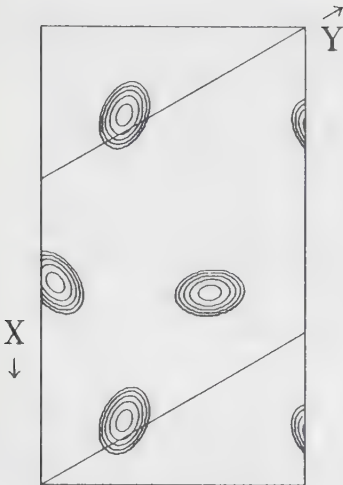


Abbildung 9b

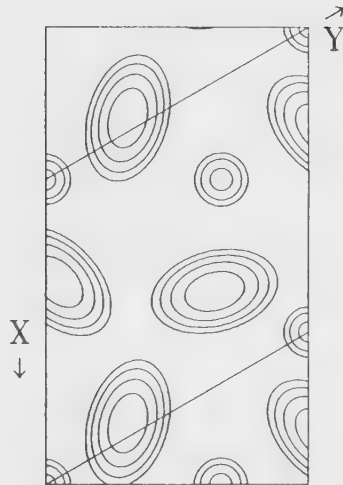


Abbildung 9a

Fluor(1) - harmonische Raumtemperatur-Pdf's

Fluor(1)-Pdf's aus den Daten N-22 trig., in einer Ebene senkrecht C zentral geschnitten. Die Schnittebene liegt in der Höhe $z=Z_{F(1)}$, also bei $z=0.08$.

Abbildung 9b

Fluor(1) - harmonische Hochtemperatur-Pdf's

Pdf's aus den Daten N-700B hex., geschnitten wie in Abbildung 9a. Bei 973 K sind die Fluor(2)- und Fluor(3)- Pdf's längs C so weit ausgedehnt, daß sie mit den Höhenlinien Nr.3 bis Nr.5 nach Tabelle 12, Seite 81 in diesem Schnitt erscheinen.

7. Geometrie der Diffusion in LaF_3

7.1. Vorbemerkung

In diesem Kapitel diskutieren wir mögliche Diffusionswege anhand des harmonischen Strukturmodelles. Die hier gemachten Aussagen sind noch durch alle von uns ausgewerteten Daten gestützt, da alle harmonischen Parametersätze die LaF_3 -Struktur in den wesentlichen Merkmalen gleich beschreiben.

Auf die folgenden Überlegungen werden wir uns beziehen, wenn wir in Kapitel 9 die anharmonischen Pdf's aus den Neutronendaten deuten.

7.2 Diffusionswege entlang C

Die stärkste Anisotropie der Schwingung wurde für Fluor(3) bestimmt - mit der größeren Amplitude parallel C. Auch Fluor(2) schwingt bevorzugt in diese Richtung. Bei Raumtemperatur ist das gleichzeitig die Richtung der höchsten Leitfähigkeit. Die Leitfähigkeit ist anisotrop bis etwa 400 K. Unterhalb dieser Temperatur hat sie parallel C doppelt so hohe Werte, als senkrecht zu C (CHADWICK u. a. 1979; SCHOONMAN u. a. 1980; ROOS u. a. 1983).

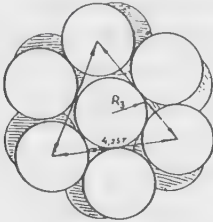
Die Ionen beider Gitterkomplexe Fluor(2) und Fluor(3) sitzen in Kanälen parallel C, in denen sie im Abstand $C/2$ aufeinanderfolgen. JAROSZKIEWICZ u. STRANGE (1980) haben vorgeschlagen, daß Fluor entlang dieser Kanäle diffundiert.

Fluor(2) schwingt mit deutlich kleineren Amplituden entlang der Kanäle, als Fluor(3). Das ist anhand der Projektion längs C zu verstehen: Die Verschiebungen Δx und Δy der Fluor(1)-Ionen aus den Positionen der Idealstruktur erweitern die Fluor(3)-Kanäle und verengen die Fluor(2)-Kanäle - siehe Abbildung 10. BRACH u. SCHULZ (1985) und RHANDOUR u. a. (1985) haben den Schluß gezogen, daß Platzwechselforgänge innerhalb der Fluor(2)-Kanäle weniger wahrscheinlich seien.

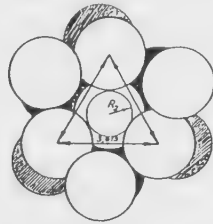
Abbildung 10

Anordnung der Fluor(1)-Ionen um die Fluor(3)-, beziehungsweise Fluor(2)-Kanäle, in Richtung der Kanalachsen gesehen. Die Abbildung ist aus der Arbeit von BRACH u. SCHULZ (1985) entnommen.

Fluor(3)-Kanal



Fluor(2)-Kanal



In Tabelle 9 sind die Radien der Flaschenhalse gegeben. Die Ebenen der drei Flaschenhalse im Fluor(2)-Kanal sind in Abbildung 12, Seite 67 in einem Längsschnitt eingezeichnet.

Tabelle 9 Radien der Kanäle parallel C

bei 295 K

Kanal :	Fluor(3) -	Fluor(2) - Kanal		
benachbartes Ion	F(1)	F(1)	F(1)	La
Radius in Å	2.46	2.10	2.68	2.38

bei 973 K

Kanal :	Fluor(3) -	Fluor(2) - Kanal		
benachbartes Ion	F(1)	F(1)	F(1)	La
Radius in Å	2.44	2.16	2.66	2.39

Unter den "Radius" eines Flaschenhalses verstehen wir die Abstände der benachbarten Ionen zum Flaschenhals. Das sind hier die Abstände der Ionen zur Achse des jeweils betrachteten Kanals.

In der Literatur wird oft der Radius der Öffnung angegeben, die im Diffusionskanal an der engsten Stelle noch frei ist. Solche Radien sind zum Beispiel in Abbildung 9 in die Fluor-Kanäle eingetragen - mit " R_3 " und " R_2 " bezeichnet. Dafür benutzen wir den Ausdruck "freier Radius". Wir vermeiden es, freie Radien anzugeben, da diese eine willkürliche Annahme über die Größe der Ionen enthalten.

Die Fluorionen in Abbildung 10 wurden mit Radien von $1.30 \text{ \AA}$ gezeichnet - nach SHANNON u. PREWITT (1969). Shannon und Prewitt setzten bei der Berechnung der Ionenradien voraus, daß die Anionen in Fluoriden und Oxiden dichte Kugelpackungen bilden, sich also gegenseitig berühren. Anion-Kation Abstände lassen sich damit voraussagen: $2.50 \text{ \AA}$ für F^- und La^{3+} . Aber welche Anion-Anion Abstände möglich sind, wenn die Ionen nicht auf Gleichgewichts-Positionen sitzen, dafür ist mit diesen Radien allenfalls ein oberer Grenzwert gegeben.

SHANNON u. PREWITT (1969) selbst verweisen auf Radien für F^- und O^{2-} , die von FUMI u. TOSI (1964) berechnet wurden. Das wären $1.16 \text{ \AA}$ statt $1.30 \text{ \AA}$ für F^- , und dann $1.34 \text{ \AA}$ statt $1.20 \text{ \AA}$ für La^{3+} - also eine Umkehrung der Größenverhältnisse.

Die Schlußfolgerung bezüglich des Fluor(2)-Kanals ist dennoch eindeutig. Bei einem Diffusions-Schritt entlang des Kanals müßte bei 295 K ein Mindestabstand von $2 \cdot 1.16 \text{ \AA}$ zwischen zwei Fluorionen um $0.22 \text{ \AA}$ unterschritten werden, bei 973 K immer noch um $0.16 \text{ \AA}$. Der Fluor(2)-Kanal ist also zu eng.

Die Fluor(3)-Kanäle dagegen "passen", soweit das bei der Unsicherheit, mit der ein F^- -Radius angenommen werden kann, zu sagen ist. Diese Kanäle stellen eindimensional gestreckte Diffusionswege in C-Richtung dar (BRACH u. SCHULZ 1985; RHANDOUR u. a. 1985; REAU 1986). Bereits die harmonischen Pdf's zeigen, daß die Kerndichte der Fluor(3)-Ionen hier weit ausgeschmiert ist - weiter als die der Fluor(2)-Ionen.

7.3. Diffusionswege senkrecht C

7.3.1. Die Fluor(1)-Pdf

Es bleibt noch zu erklären, daß die Fluorionen auch senkrecht zu C diffundieren können, wenn auch bei Raumtemperatur nicht so gut wie parallel zu C. Hier bietet sich das Fluor(1)-Ion an. Es schwingt bevorzugt senkrecht zu C. Die Achsenfläche mit dem größten Querschnitt durch sein Schwingungsellipsoid ist nur wenig gegen die A-B-Ebene geneigt. Die Abbildungen 9a und 9b auf Seite 61 zeigen, wie die Ellipsoide in dieser Ebene orientiert sind.

Das Fluor(1) scheint in dieselben freien Räume hineinzuschwingen, wie Fluor(2) und Fluor(3) auch. Das sind die Lücken zwischen den Ionen in den Kanälen parallel C. Der nächstliegende Kanal für die Fluor(1)-Ionen in den Abbildungen 9a und 9b ist der Fluor(2)-Kanal bei $x=2/3$, $y=1/3$, der zweitnächste der Fluor(3)-Kanal durch den jeweils nächsten Zellursprung. Die beiden Abstandsvektoren bilden in der Fluor(1)-Position einen Winkel von etwa 130° . Die Hauptachse des Schwingungsellipsoides mittelt zwischen den zwei Richtungen.

7.3.2. Koordination und Flaschenhalse für Fluor(1)

Die Flaschenhalse für Fluor(1) werden in alle Richtungen zunächst von Lanthan gebildet. Jedes Fluor(1) ist tetraedrisch von Lanthanionen umgeben - siehe Abbildung 11, Seite 67. Die weitesten Lücken zwischen den Lanthanionen liegen in den Tetraederflächen. Man erhält Ort und Radius jedes dieser vier Flaschenhalse, indem man Mittelpunkt und Radius des Umkreises berechnet, der die entsprechende Dreiecksfläche des Lanthan-Tetraeders umfaßt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 aufgeführt, zusammen mit den Abständen der Flaschenhalse zur Fluor(1)-Position.

Die Kurzbezeichnungen, die in Tabelle 10 für die Diffusionswege benutzt werden, beziehen sich auf den nächstgelegenen Gitterplatz, den ein mobiles Fluor(1)-Ion auf dem bezeichneten Weg erreichen könnte. "F(1)-F(2) A" ist die Richtung zum nächsten Fluor(2)-Kanal, "F(1)-F(2) B" die zum zweitnächsten und so weiter. Diese Wege sind auch in Abbildung 11 eingetragen. Durch die vierte, senkrecht zu $\underline{C}$ liegende Tetraederfläche führt ein weiterer möglicher Weg - "F(1)-F(1) A".

Die Wege F(1)-F(1) B und F(1)-F(1) C führen durch die zwei längsten Kanten des Lanthan-Tetraeders. Für diese Wege sind die halben Lanthan-Lanthan Abstände entlang der zwei Tetraederkanten als Radius angegeben.

Tabelle 10 Diffusionswege aus dem La^{3+} -Tetraeder

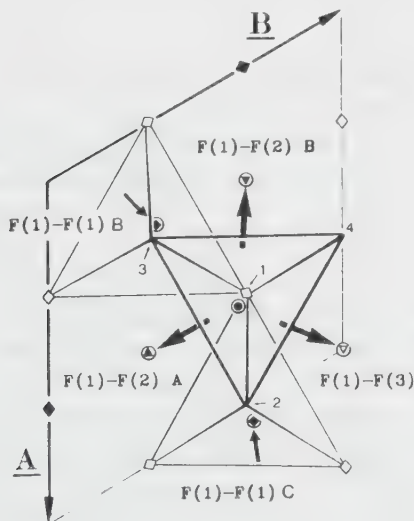
Bezeichnung	1. Tetraederflächen			
	Abstand von F(1) in $\overset{\circ}{\text{\AA}}$		Radius in $\overset{\circ}{\text{\AA}}$	
	bei : 295 K	973 K	bei : 295 K	973 K
F(1)-F(2) A	0.50	0.55	2.48	2.49
F(1)-F(3)	0.85	0.82	2.52	2.53
F(1)-F(2) B	1.08	1.05	2.48	2.49
F(1)-F(1) A	1.29	1.29	2.40	2.41
2. Tetraederkanten				
F(1)-F(1) C	1.12	1.14	2.21	2.22
F(1)-F(1) B	1.37	1.36	2.17	2.18

Die Radien aus Tabelle 10 sind mit einem durchschnittlichen La^{3+} -F $^{-}$ -Abstand von $2.50 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ zu vergleichen. Die Differenz ist dann die Differenz vom freien Radius des Kanals zum Radius des Fluorions. Dabei muß man berücksichtigen, daß ja der kürzeste reguläre La-F-Abstand in LaF_3 den Durchschnittswert bereits um $0.08 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ unterschreitet. Auch hier ist also eine Toleranz von dieser Größenordnung anzunehmen - etwa $0.1 \overset{\circ}{\text{\AA}}$.

Sprünge durch die Tetraederkanten sind nur möglich, wenn die begrenzenden Lanthanatome gleichzeitig um 0.2 bis $0.3 \text{ \AA}$ aus ihren Gleichgewichts-Positionen schwingen - in bestimmte Richtungen. Solche Diffusions-Schritte werden unwahrscheinlich sein gegenüber Sprüngen durch die Tetraederflächen.

Abbildung 11

Koordination der Fluor(1)-Ionen in der LaF_3 -Struktur
Drei kantenverknüpfte Lanthan-Tetraeder sind eingezeichnet. Die Lanthan-Positionen an den Ecken des mittleren Tetraeders sind in der Reihenfolge steigenden Abstandes vom zentralen Fluorion durchnummeriert. Die Abstände selbst sind in den Zeilen Nr.3 bis Nr.6 der Tabelle 7a (Seite 56) aufgeführt. Die eingetragenen Kürzel "F(1)-F(2) A" etc. bezeichnen Diffusionswege, beziehungsweise die entsprechenden Platzwechsel-Partner für das Fluor(1)-Ion im mittleren Lanthan-Tetraeder.



7.3.3. Mögliche Diffusions-Schritte

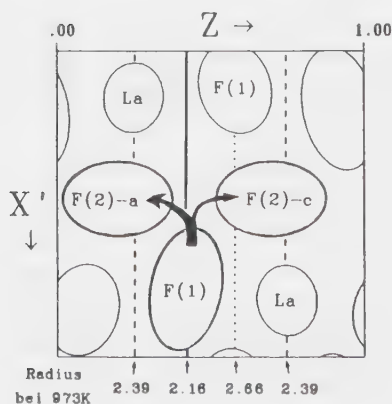
F(1)-F(3)

Am weitesten ist der Flaschenhals für die Schwingung zum Fluor(3)-Kanal. Wenn hier eine Fluorposition unbesetzt ist, kann sie von jeweils sechs nächstgelegenen Fluor(1)-Positionen wieder besetzt werden.

F(1)-F(2) A

Jedes Fluor(1)-Ion kann in einer Richtung F(1)-F(2) A zwei Fluor(2)-Positionen erreichen - siehe Abbildung 12. Die nähere der beiden Fluor(2)-Positionen, in Abbildung 12 mit "F(2)-a" bezeichnet, liegt hinter dem Lanthan-Flaschenhals. Dessen Radius ist aber nur um wenige $0.01 \text{ \AA}$ kleiner, als der Abstand Lanthan-Fluor(2). Ein Fluorion kann hier hindurchschwingen - das zeigt bereits die anisotrope harmonische Fluor(2)-Pdf.

Abbildung 12 Diffusionswege in den Fluor(2)-Kanal



Der gezeigte Ausschnitt aus der LaF_3 -Struktur entspricht der Abbildung 6b (Seite 59), die Linien bezeichnen ein Niveau der harmonischen Pdf's (Linie Nr.5). Die Pfeile folgen möglichen Diffusionswegen von der F(1)-Position zum nächstgelegenen F(2)-Kanal. "F(2)-a" und F(2)-c" sind der nächste, beziehungsweise drittnächste F(2)-Nachbar des betrachteten F(1). Zusätzlich sind die Ebenen der drei Flaschenhälse eingezeichnet, deren Radien in Tabelle 9 gegeben sind.

Zwischen Fluor(1) und der Position "F(2)-c" liegt eine weitere Fluor(1)-Schicht. Diese Ionen sind etwa $2.7 \text{ \AA}$ von Kanal entfernt, so daß auch sie geometrisch kein Hindernis darstellen dürften. Andererseits wird das elektrostatische Potential für ein mobiles Fluorion in diese Richtung stärker ansteigen, als in Richtung der positiv geladenen Lanthanionen.

F(1)-F(2) B

Die Tetraederfläche in Richtung F(1)-F(2) B hat denselben Radius wie die Fläche nach F(1)-F(2) A, weil das Lanthangitter für sich genommen spiegelsymmetrisch zu den A-C-Achsenflächen ist.

Das Fluor(1) ist um etwa $0.4 \text{ \AA}$ aus dem geometrischen Zentrum des Tetraeders verschoben, und zwar eher in Richtung F(1)-F(2) A. Dafür sind in erster Linie elektrostatische Wechselwirkungen mit den anderen Fluorionen verantwortlich: Eine rechnerische Minimalisierung der elektrostatischen Gitterenergie für LaF_3 führt zu Atomkoordinaten, die den verfeinerten sehr ähnlich sind (RHANDOUR u. a. 1985). Das Lanthangitter kann diese Verschiebung wegen seiner Symmetrie nicht hervorrufen.

Daraus läßt sich schließen, daß das Potential für ein Fluor(1)-Ion in Richtung F(1)-F(2) B stärker angesteigt, als in Richtung F(1)-F(2) A oder F(1)-F(3). Fluor(1) wird mit kleineren Amplituden gegen diese dritte Tetraederfläche schwingen, als gegen die ersten beiden. Jedenfalls kann man die Form des thermischen Ellipsoides von Fluor(1) dahingehend interpretieren: Wären alle drei genannten Schwingungsrichtungen gleichberechtigt, dann dürfte das Ellipsoid im Schnitt senkrecht C nicht so anisotrop erscheinen.

F(1)-F(1) A

Die vierte, horizontal liegende Tetraederfläche hat den kleinsten Radius. Er ist aber noch um $0.02 \text{ \AA}$ größer, als der Radius des Lanthan-Flaschenhalses in Fluor(2)-Kanal. Fluor(1)-Schwingungen in diese Richtung werden weniger durch die Lanthanionen behindert sein, als durch den nächsten Fluor-Nachbarn, der im Abstand von $2.7 \text{ \AA}$ hinter dem Flaschenhals im benachbarten Tetraeder liegt.

Platzwechselvorgänge F(1)-F(1) A müßten möglich sein. Der Sprung verläuft mit seiner Hauptkomponente parallel C. Jeder weitere Diffusionsschritt in diese Richtung wird aber durch Lanthanionen abgeblockt.

7.4. Vorschlag für Haupt-Diffusionswege senkrecht C

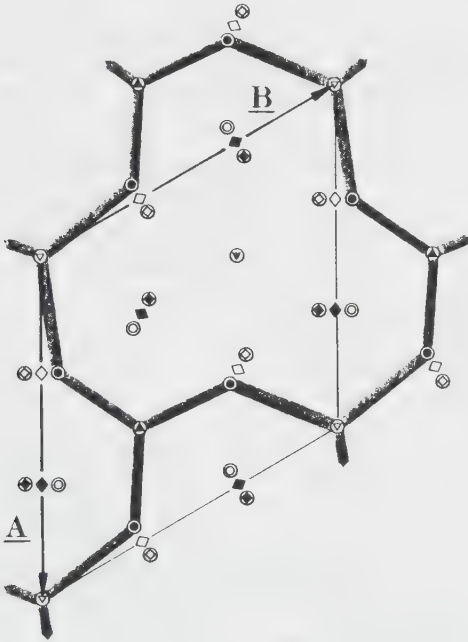
Wir nehmen an, daß die Fluor-Diffusion quer zur C-Richtung in erster Linie auf Platzwechselvorgängen F(1)-F(2) A und F(1)-F(3) beruht. Diesen Richtungen lassen sich die weitesten Ausdehnungen bereits der harmonischen Fluor(1)-Pdf zuordnen. Die Fluor(1)-Ionen würden damit stets auf nicht-äquivalente Gitterplätze überwechseln.

Diese Annahme wird durch die magnetische Resonanz der Fluorkerne in LaF_3 (^{19}F -NMR) gestützt. Platzwechselvorgänge zwischen verschiedenen Gitterkomplexen sind von Autoren, die mit ^{19}F -NMR gearbeitet haben, bereits postuliert worden. Das werden wir in Abschnitt 10.1.2. weiter diskutieren.

Die vorgeschlagenen Fluor(1)-Fluor-Sprünge haben auch Komponenten parallel C. Sie kombinieren sich jedoch zu wesentlich zweidimensionalen Netzen senkrecht zur C-Achse. Abbildung 13 zeigt eines dieser Netze in der Projektion entlang C.

Abbildung 13 Haupt-Diffusionswege senkrecht zur C-Achse

Die Wege verbinden Fluor(1)- mit Fluor(2)- und Fluor(3)-Positionen. Für jede der vier Ebenen senkrecht C mit je drei Fluor(1)Ionen pro Zelle wäre ein eigenes System von Wegen einzuzeichnen. Je zwei dieser Netze schneiden sich in den Fluor(3)-Positionen. Über die Fluor(3)-Kanäle kommunizieren alle Diffusionswege senkrecht C.



7.5.

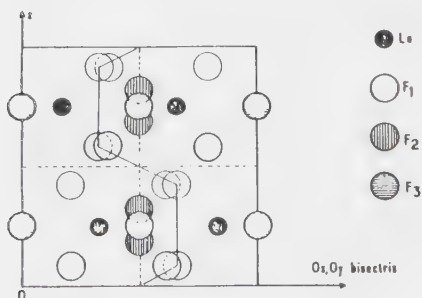
Ein alternativer Vorschlag

RHANDOUR u. a. (1985) und - in der Folge dieser Arbeit - REAU (1986) haben Diffusionswege für Fluor(1) vorgeschlagen, die keine Platzwechsel zwischen nichtäquivalenten Positionen einschließen. Vermutlich nahmen sie damit Rücksicht darauf, daß in älteren NMR-Arbeiten ein solcher Austausch erst für Temperaturen von mehr als 400 K ausdrücklich gefordert wird (GOLDMANN u. SHEN 1966).

Abbildung 14

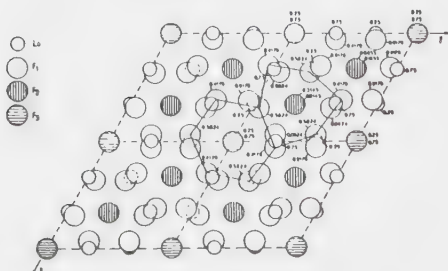
Vorschlag für Diffusionswege nach RHANDOUR u. a. (1985)

Abbildung 14a



In Abbildung 14a sind Wege $F(1)-F(1)$ A parallel zur z-Achse eingezeichnet und über Wege $F(1)-F(1)$ B verbunden.

Abbildung 14b



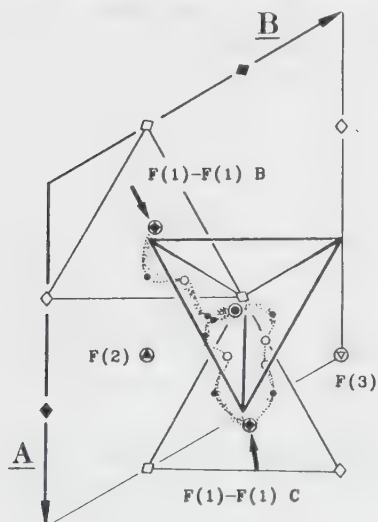
In Abbildung 14b sind Wege $F(1)-F(1)$ C und $F(i)-F(1)$ B längs $\underline{C}$ projiziert. Die ersteren bilden den hexagonalen Ring um einen der Fluor(3)-Kanäle. In dem trigonalen Ring um einen Fluor(2)-Kanal reihen sich Wege beider Typen abwechselnd aneinander.

Die Abbildungen 14a und 14b sind aus der Arbeit von RHANDOUR u. a. (1985) entnommen.

In die Abbildungen 14a und 14b sind Wege $F(1)-F(1)$ B und $F(1)-F(1)$ C eingezeichnet. Diese Wege führen durch die Kanten der Lanthantetraeder. Dort ist nicht genug Platz für mobile Fluorionen.

RHANDOUR u. a. (1985) geben freie Radien von $1.11 \text{ \AA}$ in jeweils zwei aufeinanderfolgenden Flaschenhälsen für diese Wege an. Das sind etwa die freien Radien, die wir für die beiden Flaschenhälsen erhalten würden, die aus dem Lanthantetraeder in Richtung der Fluor-Kanäle führen, wenn wir für La^{3+} einen Radius von $1.34 \text{ \AA}$ annehmen. Das Fluor(1) müßte demnach sein Lanthantetraeder durch eine Fläche verlassen und in das benachbarte Tetraeder durch die Fläche wieder eintreten. Solche Wege sind in Abbildung 15 gezeichnet.

Abbildung 15 Diffusionswege zwischen Fluor(1)-Positionen - durch die Flächen der Lanthan-Tetraeder



Die Wege verbinden dieselben Platzwechsel-Partner, wie die in Abbildung 14. Hier sind die Wege so gezeichnet, daß sie durch die Flächen der Lanthan-Tetraeder führen, sowie durch zwei weitere Flaschenhälsen, die von den Fluorionen in den Kanälen mit gebildet werden. Die Orte der Flaschenhälsen sind in die Projektion eingezeichnet, die Kreise markieren die jeweils engsten Stellen.

Die zugehörigen Radien sind in Tabelle 11 gegeben. Alle sonst denkbaren Flaschenhälsen sind enger und liegen weiter ab von den Abstandsvektoren $F(1)-F(1)$ B und $F(1)-F(1)$ C.

Auch für den Weg $F(1)-F(1)$ B gäbe es eine zweite Möglichkeit, nämlich durch den Fluor(2)-Kanal bei $x=1/3$, $y=2/3$. Diese Bahn wäre symmetrisch äquivalent mit der gezeichneten.

Gegen den Vorschlag nach Abbildung 15 sprechen zwei Argumente. Zum Ersten : Eine Fluor-Leerstelle senkt in seiner Umgebung das Potential für die Fluorionen ab. Auf Diffusionswegen wie in Abbildung 15 müßte sich das Fluor(1) quer zu der resultierenden Anziehungskraft von seinem Gitterplatz fortbewegen. Da liegt es näher, daß eine Fluor(1)-Leerstelle durch benachbarte Fluor(2)- oder Fluor(3)-Ionen aufgefüllt wird. Diese Ionen können der Kraft direkt folgen.

Zum Zweiten würde das Fluor(1)-Ion nicht an den Fluorionen in den Kanälen vorbeikommen. Es müßte nicht nur die Dreiecksflächen des Lanthantetraeders passieren, sondern zusätzlich weitere Flaschenhälse, die von den "Kanal-Ionen" mit gebildet werden.

Die engsten Stellen auf jedem Weg sind in Abbildung 15 mit Kreisen markiert. Die Flaschenhälse werden hier stets von den zwei benachbarten Lanthan- und einem Fluorion gebildet. Die Radien bei Raumtemperatur und die begrenzenden Fluorionen sind :

Tabelle 11

<u>Weg</u>	<u>Radius</u>	<u>Fluorion</u>
F(1)-F(1) B durch den F(2)-Kanal	2.20	F(2) bei $z = -0.19$
F(1)-F(1) C durch den F(2)-Kanal	2.23	F(2) bei $z = -0.19$
F(1)-F(1) C durch den F(3)-Kanal	2.30	F(3) bei $z = 0.25$
" " " " " "	2.30	F(3) bei $z = -0.25$

Die Radien wurden unter der Annahme berechnet, daß das mobile Fluor(1) zu dem angegebenen Kanal-Ion und den Lanthanionen gleiche Abstände einhält.

Die Abstände zu den Lanthanionen sind in jedem Fall zu klein, als daß ein Fluor(1) die bezeichneten Punkte passieren könnte. Es müßte sich also dem Fluorion im Kanal weiter nähern. Auf den beiden Wegen durch den Fluor(2)-Kanal ist das nur möglich, wenn das Fluor(1)- das Fluor(2)-Ion von seinem Platz drängt, oder wenn eine Fluor(2)-Position unbesetzt ist. In beiden Fällen würde wieder ein Sprung F(1)-F(2) stattfinden.

Am ehesten ist noch ein Platzwechselvorgang F(1)-F(1) C durch den Fluor(3)-Kanal denkbar. Er erscheint auch insofern wahrscheinlicher, als er das Fluor(1) stets durch die weitesten Flächen des Lanthantetraeders führen würde. Aber gegenüber einem einfachen Sprung F(1)-F(3) wäre auch dieser Diffusionsschritt ein recht komplizierter Vorgang. Er wird dementsprechend seltener ablaufen.

8. Interpretation anharmonischer Pdf's - Allgemeines

8.1. Verfeinerung anharmonischer Temperaturfaktoren

In dieser Arbeit wurden Gram-Charlier-Entwicklungen benutzt, um anharmonische Pdf's darzustellen. Vom Parametersatz der harmonischen Verfeinerung ausgehend, wurden die anharmonischen Temperaturfaktoren nach und nach höherer Ordnungen eingeführt und gleichzeitig mit allen bis dahin verwendeten Parametern verfeinert.

Symmetriebedingte Abhängigkeiten zwischen den Elementen von Tensoren zweiter bis vierter Stufe wurden nach JOHNSON u. LEVY (1974) festgesetzt, von Tensoren fünfter und sechster Stufe nach KUHS (1984).

Temperaturfaktor-Koeffizienten wurden auf den Wert 0 zurückgesetzt und fixiert, wenn ihre Beträge kleiner waren, als ihre Standardabweichungen. So wurde auch mit den Koeffizienten der niedrigeren Ordnungen verfahren, bis hinunter zu den gemischten Termen der zweiten Ordnung (U_{12}, U_{13}, U_{23}). Das wurde gegebenenfalls wiederholt, nachdem die jeweils verbleibenden Parameter neu angepaßt waren, und zwar solange, bis nur mehr signifikante Parameter übrig waren. Dieses Vorgehen wird bei SCHULZ u. a. (1982) und bei KUHS (1983) empfohlen.

Dadurch wird die Zahl der variablen Parameter in vernünftigen Grenzen gehalten. Für Fluor(1) in der allgemeinen Lage wären bis zur vierten Ordnung 31 Schwingungsparameter freizugeben (bis zur sechsten Ordnung weitere 49). Das Ergebnis aus den Daten N-22 trig. - zum Beispiel in Abbildung 19b, Seite 87 - wird mit 21 Schwingungsparametern bis zur vierten Ordnung dargestellt.

Selbstverständlich ist eine derartige "Vertrauensgrenze" immer etwas willkürlich festgelegt. Zudem werden anharmonische Parameter in der Regel nicht einzeln bezüglich ihrer Werte und Standardabweichungen interpretiert, sondern als

Glieder eines Parametersatzes. Wenn zunächst nur einzelne Parameter ausgeschlossen würden, dann würden sich die verbleibenden anders entwickeln und es könnte durchaus ein anderer Satz signifikanter Parameter resultieren.

Diese Argumente sind offensichtlich entkräftet, wenn der volle und der signifikante Parametersatz im Wesentlichen die selben "Pdf"s ergeben. Bei der Verfeinerung der Neutronen-Daten war das immer der Fall.

Wir haben in erster Linie bei den Röntgendaten R-22 trig. bemerkt, daß die Ergebnisse aufeinanderfolgender Verfeinerungsschritte unterschiedlich aussahen. Die R-Werte für den vollen Parametersatz waren aber in keinem Fall signifikant niedriger, als die für den reduzierten Satz. Man bewegt sich also mit der benannten Willkür auch hier im Rahmen der statistischen Schwankungen. Die sind allerdings im Fall dieser Daten bereits recht groß - man vergleiche hier die Abbildungen Nr.38 auf Seite 123 und Nr.40 auf Seite 127.

Der Einfluß systematischer Fehler ist mit solchen statistischen Kriterien ohnehin nicht zu erfassen. Die Ergebnisse werden letztendlich immer danach zu beurteilen sein, ob sie physikalisch bedeutungsvoll sind, oder nicht.

Ergaben die Parameter einer neu eingeführten Ordnung eine physikalisch sinnlose Pdf, dann wurde die Verfeinerung für das entsprechende Atom beim vorher erreichten Stand abgebrochen. Die Kriterien, nach denen eine Pdf als "sinnvoll" oder "sinnlos" beurteilt wurde, sind im folgenden Abschnitt diskutiert.

8.2 Beurteilung von Pdf's

8.2.1. Abbrucheffekte

Eine Pdf kann nur dann als Aufenthaltswahrscheinlichkeit interpretiert werden, wenn sie positiv ist. Anharmonische Temperaturfaktoren erzeugen aber negative Werte auch in

solchen Pdf's, die als Ganzes physikalisch durchaus sinnvoll sind. Erst dieser Formalismus ist überhaupt imstande, negative und positive Bereiche gleichzeitig darzustellen.

Die negativen Bereiche etwa in den Abbildungen 19a und 19b auf Seite 87 kann man ohne weiteres als Abbrucheffekte deuten - vergleichbar denen in einer Fouriersynthese aus Strukturamplituden. Aus einer begrenzten Zahl von Daten können nur begrenzt viele Parameter bestimmt werden. Die verfeinerte Pdf ist in ihrer Darstellung der Kerndichte nicht beliebig flexibel. Die Pdf kann in negative Werte "überschwingen", wenn sie einen steilen Abfall der Dichte von deren Maximum abbilden soll. Das ist schematisch in Abbildung 16 gezeigt.

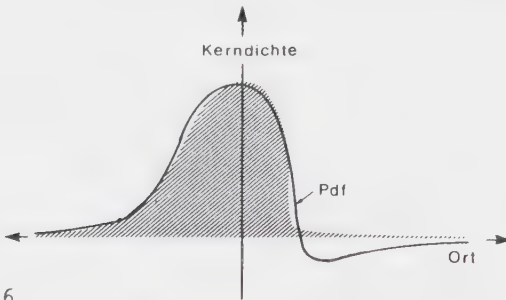


Abbildung 16

Negativer Bereich einer Pdf als Abbrucheffekt - schematisch
Die angepaßte Funktion kann der starken Krümmung am Fußpunkt der steil abfallenden Kerndichte nicht folgen und nimmt kleine negative Werte an, statt kleiner positiver.

In den genannten Abbildungen 19a und 19b liegen die negativen Bereiche in den Richtungen der kürzesten Abstandsvektoren. Sie markieren also genau die Richtungen, wo die Kerndichte steil abfällt, weil das Potential wegen der quantenmechanischen Abstoßung durch die Koordinationspartner steil ansteigt.

KUHS (1983) berichtet, daß multimodale Gram-Charlier- und Edgeworth-Entwicklungen stets auch negative Bereiche aufwiesen. Auch dieser Autor führt das auf die begrenzte Anpassungsfähigkeit der Modelle zurück.

8.2.2. Einfluß statistischer Fehler

Zusätzlich sind die bestimmbareren Temperaturfaktoren noch mit statistischen Fehlern behaftet. Prinzipiell könnte man eine Standardabweichung der Pdf Punkt für Punkt aus den Abweichungen der Faktoren und deren Korrelationen berechnen. Negative Werte der Pdf sollten dann im Bereich der Fehler liegen. Abbrucheffekte werden allerdings in den statistischen Fehlern höchstens teilweise berücksichtigt. Insofern wäre dieses Kriterium mit Vorsicht anzuwenden.

Ein Programm, mit dem solche Fehler berechnet werden könnten, steht - soweit uns bekannt ist - zur Zeit nicht zur Verfügung. Unsere Testverfeinerungen ergaben, daß der Einfluß statistischer Fehler auf die Pdf's qualitativ eher zu vernachlässigen ist. Das gilt jedenfalls für die Neutronendaten und die R-Werte, die wir in der vorliegenden Arbeit erhielten.

8.2.3. Einfluß systematischer Fehler

Je mehr anharmonische Temperaturfaktoren freigegeben werden, desto eher ist der Formalismus imstande, auch systematische Fehler oder einzelne zufällige Abweichungen in den Daten anzupassen.

Die Verfeinerung der unkorrigierten Neutronendaten N-700 gab ein deutliches Beispiel dafür: Als Resultat des Intensitätsabfalls während der Messung wurden für die Reflexe der Klasse (HKL), $H > K$ systematisch größere Intensitäten angegeben, als für die Reflexe (HKL), $K > H$. Mit den Parametern der vierten Ordnung war das Strukturmodell so flexibel, daß diese Asymmetrie im Datensatz teilweise ausgeglichen werden konnte. Dabei wurde gleichzeitig der Zwillingsparameter α verschoben - von Werten nahe $\alpha = 0.5$ bis hin zu $\alpha = 0.2$. Das war physikalisch ebenso unsinnig, wie die resultierenden Pdf's vierter Ordnung. Solange jedoch nur Parameter bis zur dritten Ordnung verfeinert worden waren, war das Ergebnis noch durchaus vergleichbar mit dem aus den korrigierten Datensatz N-700B hex.

8.2.4. Kriterien

Der eben genannte Umstand rechtfertigt das Verfahren, die überhaupt möglichen Parameter erst nach und nach freizugeben, jedes Zwischenergebnis von Neuem zu interpretieren und gegebenenfalls auf die Parameter höherer Ordnungen zu verzichten.

Das wichtigste formale Kriterium ist die Positivität - mit den Einschränkungen, die sich aus dem Gesagtem ergeben. Minima mit Beträgen von bis zu 10% der Maxima können nach bisherigen Erfahrungen mit anharmonischen Temperaturfaktoren noch toleriert werden (SCHULZ u. a. 1982; KUHS 1983). Allerdings sollten negative Bereiche nicht in den Kernzonen der Pdf's auftreten.

Ergebnisse verschiedener Verfeinerungsschritte sollten konsistent sein. Mit einer höheren Zahl von Parametern kann eine Kerndichte detailreicher dargestellt werden. Wenn aber charakteristische Details von Pdf's niedriger Ordnung in den Pdf's höherer Ordnung wieder verschwinden, dann ist mit der Möglichkeit zu rechnen, daß sich entweder systematische Fehler in den Daten stärker auswirken, oder daß einfach durch die höhere Zahl von Parametern mehr statistisches Rauschen in das Strukturmodell transportiert wird.

8.3. Allgemeines zu den graphischen Darstellungen

Pdf's sind in dieser Arbeit in ebenen Schnitten dargestellt. Über jede Schnitt-Ebene wurde ein Stützpunktraster gelegt und in jedem Punkt wurde der Beitrag aller benachbarten Atome zur "Gesamt-Pdf" aufaddiert. Programme dazu standen im System "Prometheus" (ZUCKER u. a. 1983) zur Verfügung. Das Ergebnis, ein zweidimensionales Zahlenfeld, wurde in ein Höhenliniendiagramm umgesetzt.

In Abschnitt 6.4. wurden solche Schnitte bereits abgebildet. Im Folgenden verwenden wir sechs weitere Schnitte in Ebenen parallel $\underline{C}$. Sie enthalten die Abstandsvektoren Fluor(1)-Fluor, die den sechs entsprechend benannten Diffusionswegen zuzuordnen sind. Siehe dazu die Abbildungen 17 und 18a bis f.

Die Höhenlinien sind Linien gleicher Kerndichte. Die Skala ist logarithmisch mit einem Linienabstand von 1:25:625... Die höchste überhaupt dargestellte Kerndichte hat einen absoluten Wert von $9.44 \text{ \AA}^{-3}$. In Tabelle 12 sind die Werte für alle sonst verwendeten Linien angegeben. Die Linien sind in absteigender Reihenfolge durchnummeriert.

Tabelle 12 Dichtewerte entlang der Höhenlinien in $\text{\AA}^{-3}$

Linie Nr. :	1	2	3	4	5
Dichte :	9.44	$3.77 \cdot 10^{-1}$	$1.51 \cdot 10^{-2}$	$6.04 \cdot 10^{-4}$	$2.42 \cdot 10^{-5}$

Mit den äußeren Linien werden Kerndichten dargestellt, die keinen Einfluß mehr auf die gemessenen Intensitäten hatten. Der Verlauf dieser Linien ist extrapoliert, mit Funktionen, die vor allem an die Dichten in den Zentren der Pdf's angepaßt wurden.

An den äußeren Linien ist in der Regel deutlicher abzulesen, in welchem Sinn die Pdf durch das anharmonische Potential der Umgebung geformt wird. Man vergleiche etwa den Verlauf von Linie Nr.5 mit dem von Linie Nr.1 in Abbildung 19a auf Seite 87. Ausnahmen von dieser Regel finden sich zum Beispiel in den Fluor(1)- und Fluor(2)-Pdf's vierter Ordnung aus den Daten N-22 trig. - siehe dazu in Abschnitt 9.1.2.

Wo die Pdf's in folgenden Abbildungen negative Werte annehmen, sind diese durch gestrichelte Linien auf derselben Skala dargestellt, wie die positiven. Solange die Pdf's im ganzen physikalisch sinnvoll sind, sind negative Gebiete einfach als Gebiete besonders niedriger Kerndichte zu interpretieren - das wurde weiter oben ausführlicher diskutiert.

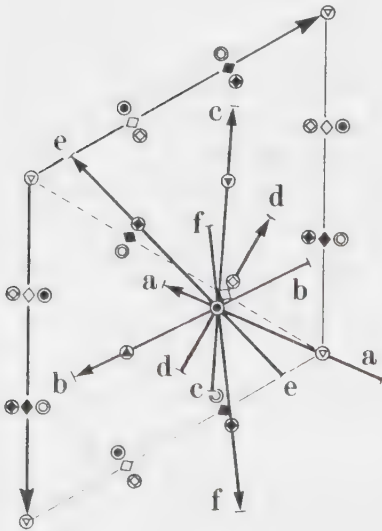


Abbildung 17

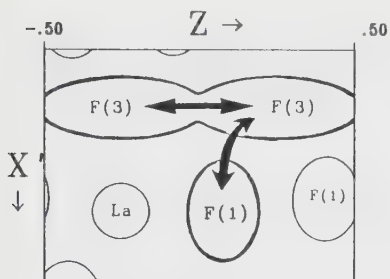
Schnitte durch die Fluor(1)-Position - zu den Abbildungen 18a bis f

Die X'-Achsen der folgenden Abbildungen 18a bis f sind in die A-B-Ebene projiziert. Die Schnittebenen dieser Abbildungen liegen parallel C und enthalten die jeweils angegebenen Fluor(1)-Fluor Abstandsvektoren.

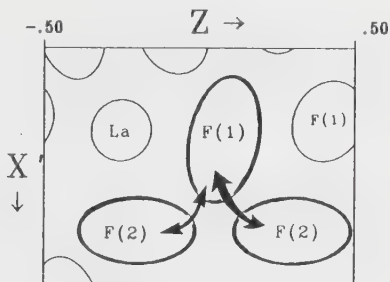
Die Abbildungen 17 und 18 sollen mit zur Orientierung in den entsprechenden Schnitten durch anharmonische Pdf's dienen. Das sind die Abbildungen Nr.23, Nr.24 und Nr.32.

- | | |
|---------------|---------------|
| a F(1)-F(3) | d F(1)-F(1) A |
| b F(1)-F(2) A | e F(1)-F(1) B |
| c F(1)-F(2) B | f F(1)-F(1) C |

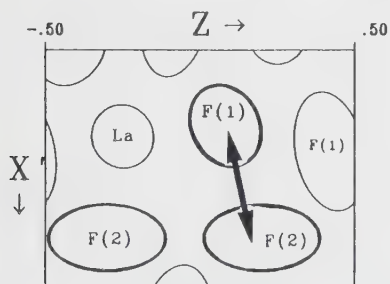
Abbildung 18a bis f Schnitte durch die Fluor(1)-Position
 Wie die Achsen X' in die Struktur gelegt wurden, ist in Ab-
 bildung 17 eingezeichnet. Die Höhenlinie ist Linie Nr.5 für
 die harmonischen Pdf's aus den Daten N-700B hex. Hervorgeho-
 ben ist die Linie an den jeweils zentral geschnittenen Pdf's.
 Die Pfeile folgen den betrachteten Diffusionswegen.



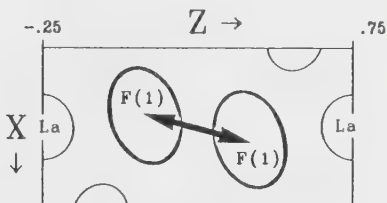
18a F(1)-F(3)



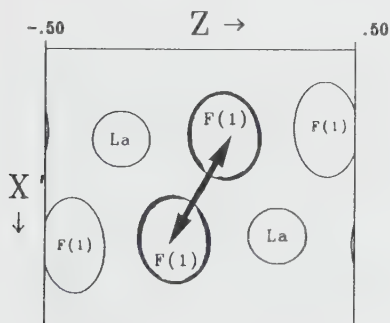
18b F(1)-F(2) A



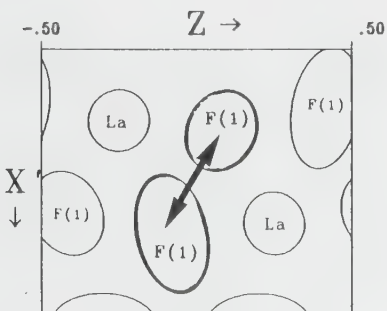
18c F(1)-F(2) B



18d F(1)-F(1) A



18e F(1)-F(1) B



18f F(1)-F(1) C

9. Anharmonische Pdf's aus den Neutronendaten

9.1. Raumtemperatur-Pdf's

9.1.1. Gang der Verfeinerung

In Tabelle 13 ist angegeben, wie sich R-Werte, Goodnes of Fit und Parameterzahlen für die Daten N-22 entwickelten. Listen der Parameter mit Zahlenwerten finden sich im Anhang A3.

Tabelle 13 Verfeinerung der Daten N-22 trig.

Modell	Parameter	$R_{(w)}$ (%)	R (%)	Gof.
2. Ordnung	<u>22</u>	3.57	2.45	1.68
3. alle Par.	22+19= <u>41</u>	3.27	2.27	1.57
3. sign. Par.	22+13= <u>35</u>	3.28	2.26	1.56
4. alle Par.	35+33= <u>68</u>	3.08	2.10	1.51
4. sign. Par.	33+14= <u>47</u>	3.11	2.11	1.49
5. alle Par.	47+38= <u>85</u>	2.95	1.97	1.47
5. sign. Par.	43+17= <u>60</u>	2.99	2.00	1.45

Von Zeile Nr.1 (22 Par.) zu Zeile Nr.3 (35 Par.) nimmt der gewichtete R-Wert um den Faktor 1.090 ab, zu Zeile Nr.5 (47 Par.) um nochmals 1.054 und zu Zeile Nr.7 (60 Par.) um 1.039. Nach HAMILTON (1974) ist die Wahrscheinlichkeit, daß das Modell mit dem jeweils niedrigeren R-Wert die Struktur weniger gut beschreibt, bei allen diesen R-Wert Änderungen noch kleiner als 0.5%.

Diese Wahrscheinlichkeit nimmt jedoch von der dritten bis zur fünften Ordnung zu. Nach rein statistischen Kriterien ist der Parametersatz mit Faktoren bis zur dritten Ordnung gegenüber dem jeweils einfacheren Modell am besten abgesichert, der mit Faktoren bis zur fünften Ordnung am schlechtesten.

Tatsächlich ist aus den Pdf's der dritten Ordnung qualitativ bereits die meiste Information herauszulesen. Pdf's der fünften Ordnung dagegen sind wegen hoher negativer Werte nicht mehr interpretierbar.

Die Verhältnisse der negativen Extremwerte zu den positiven betragen bei den Pdf's fünfter Ordnung 56% für Lanthan, 6% für Fluor(1), 36% für Fluor(2) und 50% für Fluor(3). Bei den Pdf's dritter Ordnung betragen diese Verhältnisse - in derselben Reihenfolge - 0.04%, 0.07%, 0.2% und 0.02%, bei den Pdf's vierter Ordnung schließlich 1.2%, 0.6%, 1.6% und 0.7%. Die Minima in den Pdf's werden also bereits mit dem Übergang zur vierten Ordnung tiefer. Die negativen Werte bleiben aber auch bei der vierten Ordnung noch klein gegenüber den Maxima.

Zur Kontrolle wurden anharmonische Pdf's mit hexagonal gemittelten Daten verfeinert. Dabei waren die sieben stärksten Reflexe und alle Reflexe mit Intensitäten kleiner als die dreifachen Standardabweichungen ($1 < 3\sigma$) ausgeschlossen. Die Ergebnisse waren bis zur fünften Ordnung qualitativ dieselben. Einzelne Reflexe, die das Ergebnis für die fünfte Ordnung erzwungen hätten, konnten nicht identifiziert werden.

So wurde die Verfeinerung mit dem Parametersatz der vierten Ordnung abgeschlossen. Bis dahin sind die Ergebnisse gut zu interpretieren.

9.1.2. Darstellung und Interpretation der Raumtemperatur-Pdf's

Die Pdf's bilden jeweils in den Richtungen zu den Koordinationspartnern steil abfallende Kerndichten ab. Die flachen negativen Bereiche sind in den Abbildungen 19 bis 23 gut als optische Anhaltspunkte dafür zu verwenden.

Die nächsten Nachbarn für Lanthan sind die beiden Fluor(2)-Ionen, deren Pdf's in Abbildung 19 projiziert sind. Umgekehrt werden die Schwingungen von Fluor(2) und Fluor(3) durch die jeweils drei Lanthanionen eingeengt, mit denen sie koordiniert sind. Senkrecht zu C schwingen sie bevorzugt durch die Kanten der Lanthan-Dreiecke gegen die Fluor(1) Position. Die Fluor(1)-Pdf zeigt im Schnitt der Abbildungen 19a und b große Auslenkungen gegen die drei benachbarten Kanäle. Das sind - wie gefordert - die Schwingungen F(1)-F(2) A, F(1)-F(3) und F(1)-F(2) B.

Die Fluor(2)-Pdf dritter Ordnung erscheint in Abbildung 21a wie eine Birne, deren engerer Teil zwischen den benachbarten Lanthanionen steckt. Damit bildet diese Pdf auch in ihrem Verlauf parallel C ein Potential ab, das in Richtung der Koordinationspartner steil ansteigt.

Das ist in diesem Schnitt nicht mehr zu erkennen, wenn die Faktoren vierter Ordnung hinzukommen - Abbildung 21b. Auch im Schnitt senkrecht C wird die Verteilung der Fluor(2)-Dichte wieder eher isotrop abgebildet. Die Höhenlinien Nr.1 und Nr.2 sind dort noch trigonal deformiert, die äußeren Linien Nr.3 bis Nr.5 nicht mehr. Physikalisch unmittelbar bedeutungsvoll sind die Dichten im Zentrum der Pdf - insofern ist die Aussage beider Verfeinerungs-Schritte konsistent.

Die Darstellung mit weniger Parametern ergibt in diesem Fall das graphisch klarere Bild. Andererseits bestätigt es die Deutung der negativen Bereiche in Abbildung 19a als Abbrucheffekte, wenn sie in der Darstellung mit mehr Parametern wieder ausgeglichen sind.

Abbildung 19a

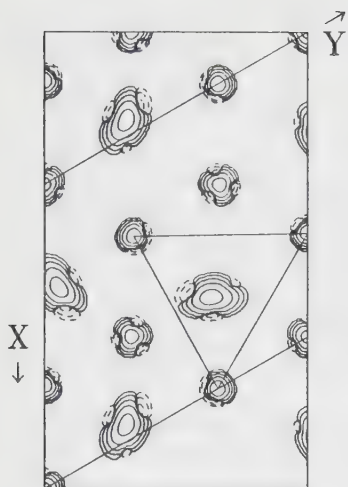


Abbildung 19b

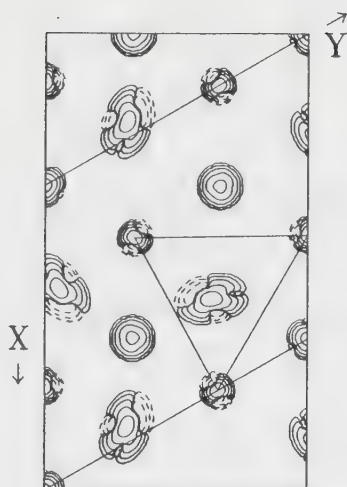
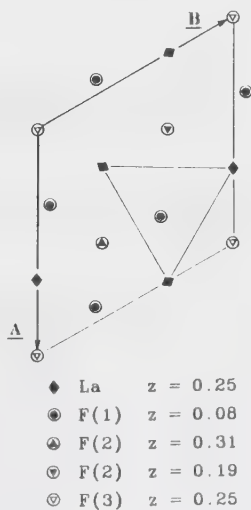


Abbildung 19a,b Anharmonische Pdf's aus den Daten N-22 trig
- Schnitte senkrecht C

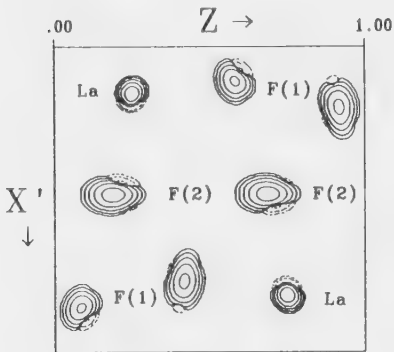
Die Pdf's wurden in Ebenen senkrecht C zentral geschnitten, die Schnitte in eine Ebene projiziert. Zur Zuordnung der Pdf's zu einzelnen Punktlagen siehe die Abbildung 20. Die Verbindungslinien zwischen dreien der Lanthan-Pdf's umreißen die horizontale Fläche eines Tetraeders wie in Abbildung 11, Seite 67.

Diese, wie alle folgenden Abbildungen von Pdf's aus den Daten N-22 trig, wurden nur mit signifikanten Parametern berechnet. Abbildung 19a zeigt die Pdf's mit Faktoren bis zur dritten Ordnung, Abbildung 19b die mit Faktoren bis zur vierten Ordnung. Gezeichnet sind die Höhenlinien Nr.1 bis Nr.5. nach Tabelle 12, Seite 81. Gestrichelte Linien entsprechen negativen Werten.

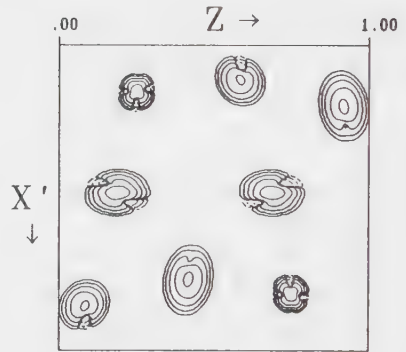
Abbildung 20



Abbildungung 21a



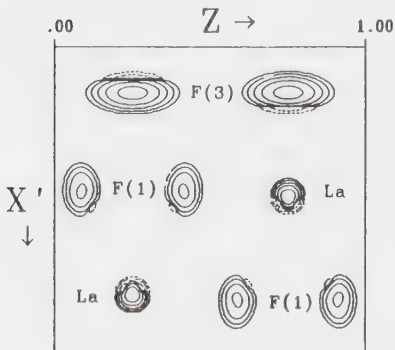
Abbildungung 21b



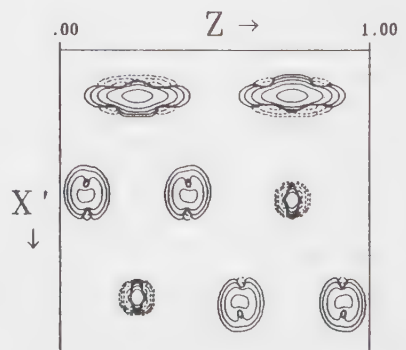
Abbildungung 21a,b Anharmonische Pdf's aus den Daten N-22 trig - Schnitt durch den Fluor(2)-Kanal

Pdf's dritter, beziehungsweise vierter Ordnung wie in Abbildung 19a und b, im Schnitt wie in Abbildung 6a auf Seite 59 dargestellt.

Abbildungung 22a



Abbildungung 22b



Abbildungung 22a,b Anharmonische Pdf's aus den Daten N-22 trig - Schnitt durch den Fluor(3)-Kanal

Pdf's dritter, beziehungsweise vierter Ordnung wie in Abbildung 19a und b, im Schnitt wie in Abbildung 7a auf Seite 60 dargestellt.

Der Einfluß der Fluor(1)-Ionen auf die Lanthan-Dichte kann offenbar erst in der Pdf vierter Ordnung abgebildet werden. In Abbildung 21b läßt sich nun jedem der sichtbaren Fluor-Nachbarn genau eine Richtung steil abfallender Lanthan-Dichte zuordnen.

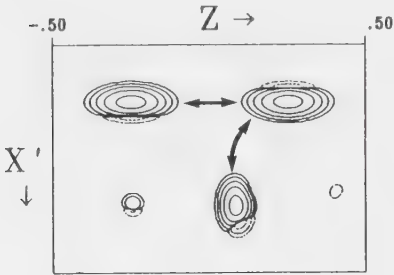
Auch im Schnitt parallel C ist sichtbar, daß die Fluor(3)-Dichte vor allem gegen die Lanthan-Positionen eingegrenzt ist - Abbildung 22. Der Verlauf der Fluor(3)-Dichte entlang des Kanals wird noch etwas kontinuierlicher dargestellt, als mit harmonischen Pdf's : Die Linie Nr.5 der Pdf zweiter Ordnung kreuzt die Kanalachse an derselben Stelle, wie Linie Nr.4 der Pdf vierter Ordnung bei 25-mal höherer Kerndichte.

Die Abbildungen 23 und 24 sind schließlich die Schnitte durch die Fluor(1)-Position in die Richtungen zu den nächsten benachbarten Fluorionen. Auch hier sind Schwingungsrichtungen für Fluor(1) an der Pdf dritter Ordnung klarer abzulesen, als an der Pdf vierter Ordnung, weil dort die inneren Höhenlinien Details zeigen, die im Verlauf der äußeren Linien dann wieder ausgeglichen sind.

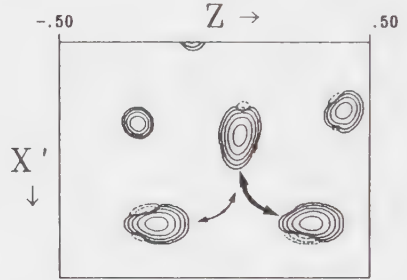
So zeigt sich zum Beispiel in Abbildung 24d an einer deutlichen Einbuchtung der Linie Nr.2, daß die Pdf in Richtung des nächsten Lanthan-Atomes steil abfällt. Am Verlauf der äußeren Linien ist das nicht mehr zu erkennen.

Sonst sind die Bilder in der gleichen Weise zu beschreiben : In den Richtungen der vorgeschlagenen Diffusionswege F(1)-F(2) A und F(1)-F(3) wird die größte Ausdehnung der Pdf dargestellt. Ausbuchtungen in den Höhenlinien gegen den zweitnächsten Fluor(2)-Kanal sind ebenfalls zu erkennen. Sie sind weniger ausgeprägt als in Schnitt senkrecht C und greifen nicht weit über das Zentrum der Pdf hinaus.

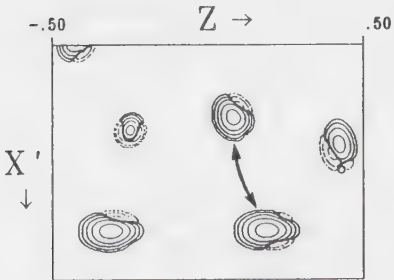
Abbildung 23a bis f Pdf's dritter Ordnung aus den Daten N-22 trig - Schnitte durch die Fluor(1)-Position
 Zur Orientierung in diesen Schnitten benutze man die Abbildungen 18a bis f, Seite 83. Zu den Pfeilen an den Rändern der Abbildungen 23e und 23f siehe bei Abbildung 26, Seite 94.



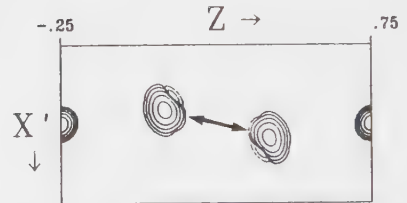
23a F(1)-F(3)



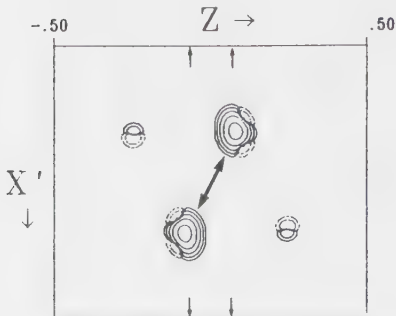
23b F(1)-F(2) A



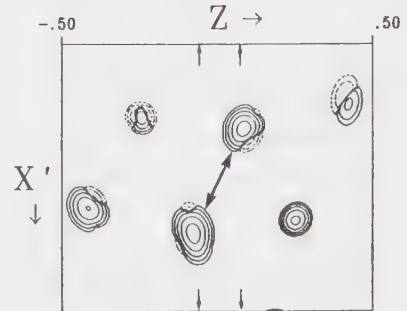
23c F(1)-F(2) b



23d F(1)-F(1) A

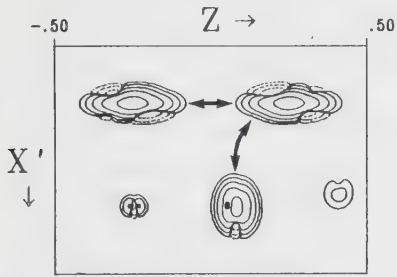


23e F(1)-F(1) B

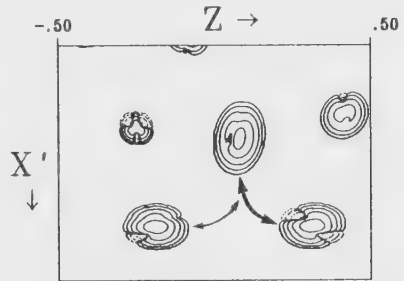


23f F(1)-F(1) C

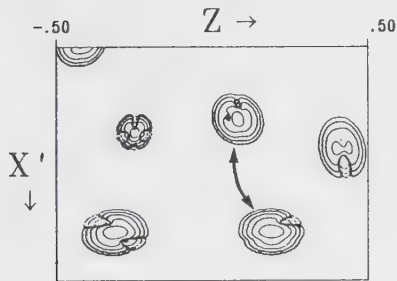
Abbildung 24a bis f Pdf's vierter Ordnung aus den Daten
N-22 trig - Schnitte durch die Fluor(1)-Position



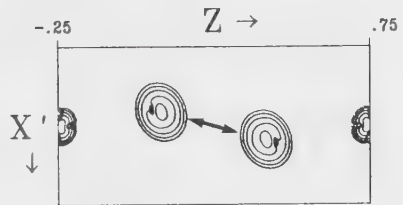
24a F(1)-F(3)



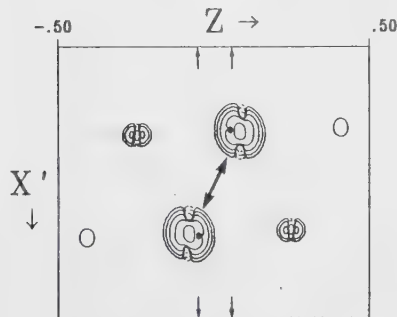
24b F(1)-F(2) A



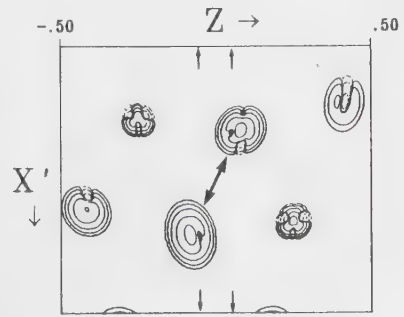
24c F(1)-F(2) B



24d F(1)-F(1) A



24e F(1)-F(1) B



24f F(1)-F(1) C

In den Abbildungen 23d und 24d ist die Ausdehnung der Fluor(1)-Pdf gegen die vierte Tetraederfläche zu erkennen. Die Schwingungsrichtung ist $F(1)-F(1)$ A, etwa parallel C. Die Pdf dritter Ordnung erscheint in diese Richtung anharmonisch ausgedehnt. Die Schwingung $F(1)-F(1)$ A wird etwa so deutlich dargestellt, wie die Schwingung $F(1)-F(2)$ B.

Die Schnitte $F(1)-F(1)$ B und $F(1)-F(1)$ C folgen den Richtungen zu den Tetraederkanten. Auch hierin erscheint die Pdf entlang der entsprechenden Abstandsvektoren anharmonisch ausgedehnt - zwischen die zwei jeweils angeschnittenen Lanthan-Pdf's. Nach den Betrachtungen in Kapitel 7 wäre nicht zu erwarten, daß das Fluor(1)-Ion mit größeren Amplituden in diese Richtungen schwingt.

Wenn man die Pdf dreidimensional betrachtet, dann löst sich der Widerspruch auf. Die Fluor(1)-Pdf ist grob tetraedrisch geformt und mit ihren vier "Ecken" gegen die Flächen des umgebenden Lanthantetraeders orientiert. Schneidet eine Ebene längs durch eine Kante des Lanthantetraeders, so schneidet sie quer durch die gegenüberliegende "Kante" der Pdf.



Abbildung 25

Die anharmonische Fluor(1)-Pdf
- schematisch

Die Flächen gleicher Fluor(1)-Dichte lassen sich zu einem verzerrten Tetraeder schematisieren. Eines dieser Tetraeder ist in das Tetraeder der umgebenden Lanthan-Positionen eingezeichnet - vergleiche mit Abbildung 11, Seite 67. Die Pfeile bezeichnen die Lage des Schnittes $F(1)-F(1)$ B.

Abbildung 25 zeigt schematisch die Situation für den Schnitt F(1)-F(1) B. Im Schnitt erscheint eine Ausbuchtung der Pdf, ohne daß sie auch dreidimensional vorhanden ist. Um das nachzuprüfen, betrachten wir weitere Schnitte senkrecht C, und zwar in jenen Ebenen, in denen sich die Höhenlinien der Fluor(1)-Pdf's in den Abbildung 23e und f, beziehungsweise 24e und f am nächsten kommen. Siehe dazu die Abbildungen 26a und b, Seite 94

Die Ausdehnung der Fluor(1)-Pdf in Richtung F(1)-F(1) B erscheint in den Abbildungen 26a und b nur mehr als Teil einer breiten Ausschmierung, die insgesamt eher der Richtung F(1)-F(2) B zuzuordnen ist. Die Richtung F(1)-F(1) C ist in diesen Abbildungen überhaupt nicht mehr als bevorzugte Schwingungsrichtung zu erkennen. Vor Allem ist sichtbar, daß sich die Fluor(1)-Dichten am weitesten gegen den jeweils nächsten Fluor(2)-Kanal erstrecken.

Abbildung 26a

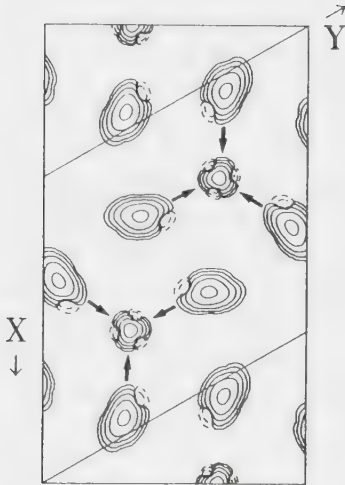


Abbildung 26b

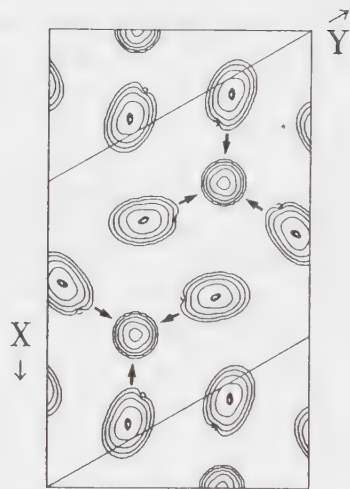
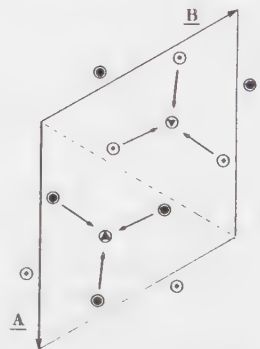


Abbildung 26a,b Anharmonische Pdf's aus den Daten N-22 trig
- Schnitte senkrecht C

Schnitte durch Pdf's dritter, beziehungsweise vierter Ordnung wie in Abbildung 19a und b, in eine Ebene projiziert. Zur Zuordnung der Pdf's zu einzelnen Punktlagen siehe die Abbildung 27. Die Pdf's der Fluor(1)-Ionen bei $z=0.08$ und bei $z=-0.08$ sind azentral geschnitten, und zwar in den Ebenen, die in den Abbildungen 23e und f, beziehungsweise 24e und f am Bildrand bezeichnet sind. Die Fluor(1)-Pdf's jeweils einer Schicht sind mit Pfeilen der Pdf ihres nächsten Fluor(2)-Nachbarn zugeordnet.

Abbildung 27



- F(1) $z = 0.08$
- F(1) $z = -0.08$
- △ F(2) $z = 0.31$
- ▽ F(2) $z = -0.31$

9.1.3. Zusammenfassung

Insgesamt fügen sich die Merkmale der anharmonischen Pdf's aus den Daten N-22 gut in das Bild ein, daß wir von der LaF_3 -Struktur haben. Die Verteilung der Kerndichten kann sinnvoll auf die Umgebungen bezogen werden, in der sich die Ionen der vier Gitterkomplexe befinden. Allem Anschein nach beschränkt in erster Linie die abstoßende Wechselwirkung mit den Koordinationspartnern den Freiraum eines jeden Ions. Die Pdf's dritter Ordnung sind in dieser Hinsicht eindeutiger zu interpretieren, als die Pdf's vierter Ordnung.

Das Ergebnis für Fluor(1) ist insofern bemerkenswert, als die Form dieser Pdf keiner Beschränkung durch die Symmetrie unterliegt. Eine anharmonische Ausdehnung gegen die Flächen des Koordinations-Tetraeders ist hier nicht durch die Auswahl der Parameter bereits vorprogrammiert, wie das etwa für das Fluor-Ion in Fluoriten der Fall ist (WILLIS 1969).

Die Pdf's der Fluorionen zeigen die deutlichsten anharmonischen Auslenkungen entlang der hier vorgeschlagenen Diffusionswege. Die Überlegungen, die wir in Kapitel 7 ausgeführt haben, sind damit experimentell gestützt.

9.2. Hochtemperatur-Pdf's

9.2.1. Gang der Verfeinerung

Die Daten N-700 enthielten trotz der großen Fehler σ_I noch zuverlässige Information über anharmonische Parameter C_{ijk} dritter Ordnung - siehe unten.

Parameter D_{ijkl} vierter Ordnung ließen sich nicht mehr sinnvoll verfeinern: Sie waren so hoch mit den harmonischen Temperaturfaktor-Koeffizienten U_{ij} korreliert, daß sich die letzteren z.T. um das Mehrfache ihrer Standardabweichungen verschoben, wenn sie gleichzeitig mit verfeinert wurden. Die Verfeinerung neigte auch dazu, je nach der Wahl der Ausgangswerte U_{ij} in verschiedenen Minima zu konvergieren. Wenn die U_{ij} zunächst festgehalten wurden, dann ließ sich kein Satz signifikanter Parameter D_{ijkl} mehr bestimmen.

So wurden die Verfeinerungen mit den Parametern der dritten Ordnung abgeschlossen. Die niedrigen "Goodness of Fit" Werte ließen ohnehin nicht mehr erwarten, daß sich die Anpassung an die Daten noch entscheidend verbessern würde. Auch mag die Anharmonizität der Fluor-Pdf's mit den Parametern der dritten Ordnung bereits weitgehend beschrieben sein - zumindest hatten wir diese Erfahrung mit den Raumtemperatur-Daten gemacht.

Alle im Folgenden besprochenen Ergebnisse stammen schließlich aus der Verfeinerung der Daten "N-700B hex.", also der hexagonal gemittelten Daten, die bezüglich des Verlaufs der Kontrollintensitäten korrigiert worden waren, wie es in Abschnitt 5.2.2. beschrieben ist - mit dem Wert 2.0 für den Korrekturparameter $V_{kin} = I_{kin}(300)/I_{kin}(006)$. R-Werte und Parameterzahlen für die Verfeinerung dieser Daten sind in Tabelle 14 angegeben. Für Parameterwerte und Standardabweichungen siehe im Anhang A3.

Tabelle 14

Verfeinerung der Daten N-700B hex.

Modell	Parameter	$R_{(w)} (\%)$	$R (\%)$	Gof.
2. Ordnung	<u>19</u>	6.16	7.89	0.98
3.te Ordnung				
alle Par.	$19+19=\underline{38}$	5.83	7.40	0.98
sign. Par.	$19+5=\underline{24}$	5.92	7.54	0.95

Es ist zunächst wichtig festzustellen, daß sich die Anharmonizität der Pdf's als unempfindlich gegen Variationen im Korrekturverfahren erwies : Das Bild der Kernverteilungen, so wie es in den Abbildungen Nr.28 bis Nr.33 gegeben ist, verändert sich nicht wesentlich, wenn der Parameter V_{kin} von 2.0 auf 2.5 gesetzt wird, oder wenn überhaupt nur die Kontrollintensität $I_{(006)}$ zur Korrektur benutzt wird.

Allerdings hängt die Anharmonizität der Lanthan- und der Fluor(2)-Pdf's davon ab, wie die Reflexe gewichtet wurden. Wurden für die Intensitäten aus der trigonalen Mittelung nur der Fehler σ_{11} nach Gleichung (28) (Seite 47) benutzt, dann ergeben sich für Lanthan überhaupt keine signifikanten Parameter C_{ijk} , wohl aber für Fluor(2). Dagegen wurden für Fluor(2) keine signifikanten C_{ijk} mehr bestimmt, für Lanthan jedoch die Parameter C_{111} und C_{112} , wenn bei der Mittelung der Daten auch die Fehler aus der Streuung symmetrisch äquivalenter Intensitäten berücksichtigt worden waren. Für die Daten N-700B hex. war das der Fall. Damit sind die Intensitätswerte I_{obs} auch angemessener gewichtet - siehe hierzu in Abschnitt 5.2.2. auf Seite 50.

Andererseits kann man ein Verfeinerungsergebnis als weniger zuverlässig ansehen, wenn es mit der Wahl des Wichtungsschemas bereits von einer mehr oder weniger willkürlichen Entscheidung abhängt. Bezüglich der Hauptschwingungsrichtungen

von Fluor, bzw. seiner Diffusionswege erübrigt sich dieser Einwand insofern, als das endgültig gewählte Modell keine anharmonischen Fluor(2)-Parameter mehr enthält.

Außer den Lanthan-Parametern wurden noch C_{111} und C_{223} für Fluor(1) und C_{112} für Fluor(3) als signifikant bestimmt. Von diesen Ergebnissen können wir annehmen, daß sie nicht mehr von systematischen Fehlern bestimmt sind - selbst für den Fall, daß diese nicht vollständig aus den Daten herauskorrigiert wurden.

9.2.2. Darstellung und Interpretation der Hochtemperatur-Pdf's

Das auffälligste Merkmal der Lanthan-Pdf dritter Ordnung ist der steile Abfall der Kerndichten gegen die jeweils nächstbenachbarten Fluor(3)-Positionen, wie er z.B. in den Abbildungen Nr.28 und Nr.31 sichtbar ist. Die steilen Flanken der Raumtemperatur-Pdf waren eher den Lanthan-Fluor(2)-Bindungen zuzuordnen - man vergleiche die Abbildungen Nr.28 und Nr.31 mit den Abbildungen Nr. 19a und Nr.22a auf Seite 87f.

Bei 973 K werden mit größerem Gewicht auch höhere Niveaus des "effektiven Ein-Teilchen-Potentials" durch die schwingenden Ionen "abgetastet". Das Potential scheint also in die Richtungen Lanthan-Fluor(3) gegenüber den Richtungen Lanthan-Fluor(2) stärker anzusteigen, als es die Extrapolation der Raumtemperatur-Pdf erwarten ließe. Das ist nicht mehr auf einfache Weise zu erklären, zumal da der Abstand Lanthan-Fluor(3) gegenüber den Abständen Lanthan-Fluor(2) größer geworden ist - siehe Tabelle 7a (Seite 56). Jedenfalls sind die anharmonischen Lanthan-Parameter C_{111} und C_{112} hoch signifikant - sie betragen das zwei bis dreifache ihrer Fehler. So sei dies als Ergebnis aus den Daten N-700 dahingestellt - mit dem oben erklärtem Vorbehalt bezüglich der Wahl des Wichtungsschemas.

Abbildung 28

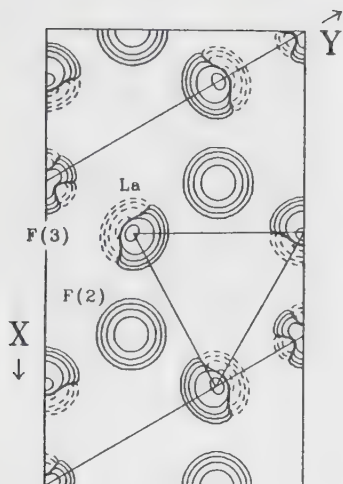


Abbildung 29

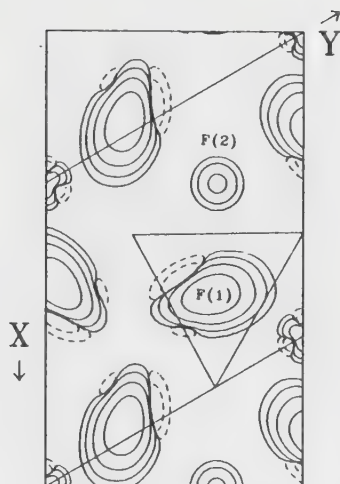


Abbildung 28 Anharmonische Pdf's aus den Daten N-700B hex.
- Schnitt senkrecht $\underline{C}$

Schnitte der Fluor(2)- Fluor(3)- und Lanthan-Pdf's sind in eine Ebene projiziert, wie in Abbildung 19, Seite 87. Die Fluor(2)-Pdf's sind harmonisch. Die Höhenlinien nach Tabelle 12, Seite 81 sind : Linie Nr.1 bis Nr.5 für Lanthan, Linie Nr.2 bis Nr.5 für Fluor.

Abbildung 29 Anharmonische Fluor(1)-Pdf's aus den Daten N-700B hex. - Schnitt senkrecht $\underline{C}$

Schnitt wie in Abbildung 9b, Seite 61. Wie in Abbildung 19 ist die senkrecht zu $\underline{C}$ orientierte Dreiecksfläche eines Lanthan-Tetraeders eingezeichnet.

Im Unterschied zur Lanthan-Pdf lassen sich die anharmonischen Fluor(1)- und Fluor(3)-Pdf's als Extrapolation der Raumtemperatur-Pdf's verstehen. Die Fluor(3)-Pdf erscheint im Schnitt senkrecht zu $\underline{C}$ wieder als "Kleeblatt", dessen Einbuchtungen gegen die Koordinationspartner weisen - siehe in Abbildung Nr.28. In diese Richtungen steigt also das Potential für Fluor(3) besonders steil an.

Abbildung 30

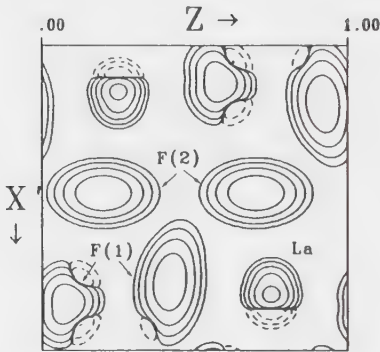


Abbildung 30 Anharmonische Pdf's aus den Daten N-700B hex.
 - Schnitt durch den Fluor(2)-Kanal
 Schnitt wie in Abbildung 6b, Seite 59.

Abbildung 31

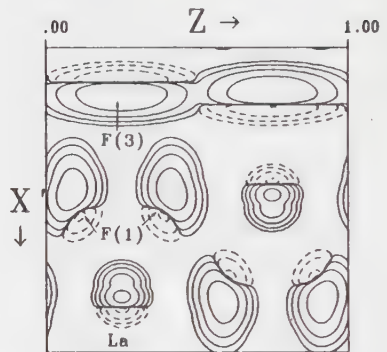
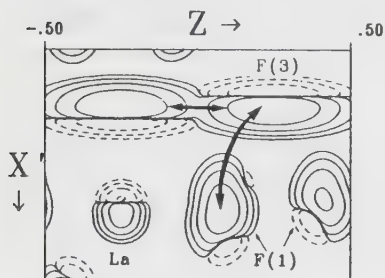


Abbildung 31 Anharmonische Pdf's aus den Daten N-700B hex.
 - Schnitt durch den Fluor(3)-Kanal
 Schnitt wie in Abbildung 7b, Seite 60.

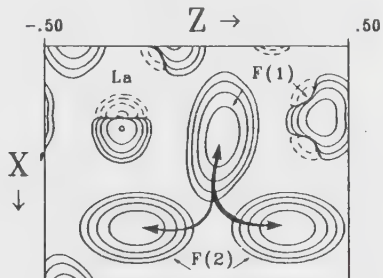
Die Hochtemperatur-Pdf von Fluor(1) kann wie die Raumtemperatur-Pdf dahingehend interpretiert werden, daß dieses Ion bevorzugt gegen die Flächen des umgebenden Lanthantetraeders schwingt. Die Abbildung 29 zeigt die anharmonischen Ausdehnungen der Pdf's in den jeweils drei Richtungen zu den Fluor-Kanälen. In Abbildung 30 sind die Fluor(1)-Pdf's so geschnitten, daß in den Ausbuchtungen der Höhenlinien etwa parallel C auch die vierte Haupt-Schwingungsrichtung sichtbar wird. Die Flaschenhälse auf den Wegen F(1)-F(1) A liegen dort bei $x' \approx 0.8, z = 0.25$ und $x' \approx 0.2, z = 0.75$.

Zum Vergleich mit den Abbildungen Nr.23a bis f (Seite 90) wurde schließlich die Verteilung der Dichten in den Fluor(1)-Fluor-Schnittebenen noch einmal berechnet : Abbildung Nr.32a bis f. Auch in diesen Darstellungen ist das Erscheinungsbild der Fluor-Pdf's direkt vergleichbar mit dem, daß sich aus den Daten N-22 trig. ergab. Abzusehen ist nur davon, daß für Fluor(2) jetzt nur mehr thermische Parameter zweiter Ordnung verwendet wurden.

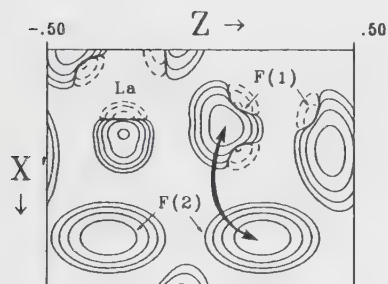
Abbildung 32a bis f Anharmonische Pdf's aus den Daten N-700B hex. - Schnitte durch die Fluor(1)-Position
Zur Orientierung in diesen Schnitten benutze man die Abbildungen 18a bis f, Seite 82.



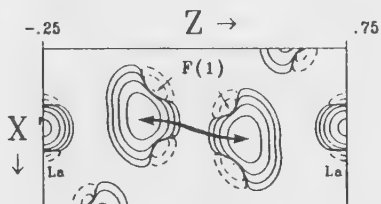
32a F(1)-F(3)



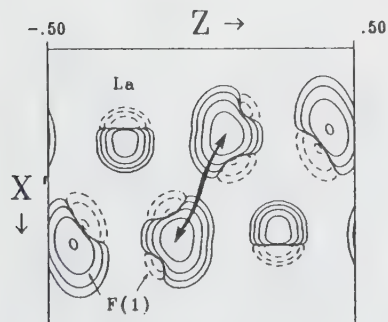
32b F(1)-F(2) A



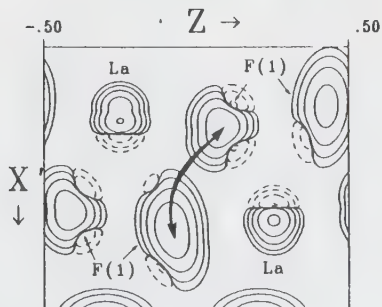
32c F(1)-F(2) B



32d F(1)-F(1) A



32e F(1)-F(1) B



32f F(1)-F(1) C

Entlang des Weges $F(1)-F(2)$ A ist die Fluor(1)-Pdf weit ausgeschmiert. Das trifft etwas weniger ausgeprägt auch auf den Weg $F(1)-F(3)$ zu. Deutlicher als bei den Raumtemperatur-Daten wird die Richtung $F(1)-F(1)$ A als Hauptschwingungsrichtung abgebildet. Anharmonische Ausdehnungen der jeweils zentral geschnittenen Fluor(1)-Pdf sind in etwa gleicher Deutlichkeit auch entlang der Wege $F(1)-F(2)$ B, $F(1)-F(1)$ B und $F(1)-F(1)$ C zu erkennen.

Das scheint unserer Annahme zu widersprechen, daß die Aktivierungsenergie für Platzwechselvorgänge Fluor-Fluor zumindest entlang der beiden letzteren Wege deutlich höher liegen sollte, als entlang der Wege $F(1)-F(2)$ A und $F(1)-F(3)$. Einzelne Schnitte durch die Pdf können jedoch einen irreführenden Eindruck von der Gesamtverteilung geben. Das wurde bereits in Abschnitt 9.1.2. gezeigt.

Die Abbildungen Nr. 33a bis h sind eine Serie paralleler Schnitte durch die "Gesamt-Pdf". Damit ist in unserer Darstellungsweise noch am ehesten zu vermitteln, wie die Dichten dreidimensional verteilt sind. Die deutlichsten anharmonischen Auslenkungen der Fluor(1)-Pdf lassen sich in allen diesen Schnitten den Richtungen zu den zwei nächstbenachbarten Fluor-Kanälen zuordnen - $F(1)-F(2)$ A und $F(1)-F(3)$. Das gilt besonders auch für den Verlauf der inneren Höhenlinien. Die Gesamtform dieser Pdf entspricht als negatives Abbild dem umgebenden Lanthan-Tetraeder - wie bereits die Raumtemperatur-Pdf.

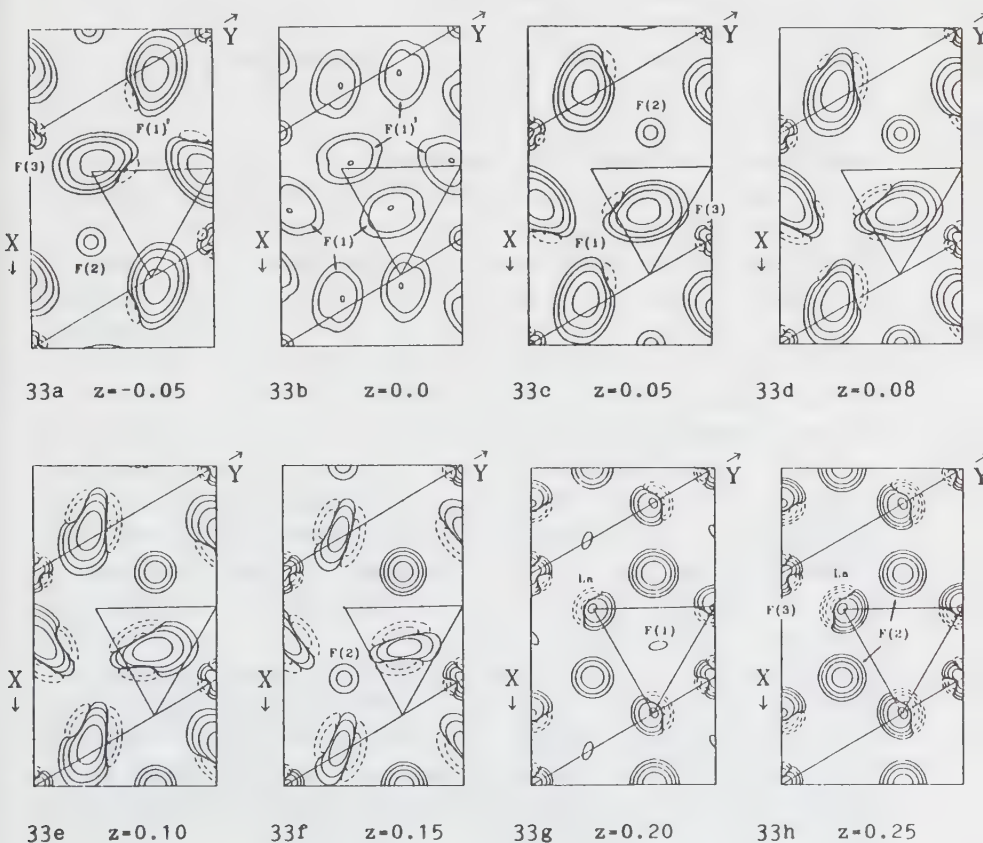
Eindeutige anharmonische Auslenkungen in den Richtungen $F(1)-F(1)$ B oder $F(1)-F(1)$ C lassen sich nicht gesondert erkennen. Wenn die Pdf dreidimensional entsprechende Ausdehnungen aufwiese, dann müßten sie auch hier hervortreten.

Es muß allerdings bemerkt werden, daß wir keine experimentellen Aussagen darüber machen können, wie die Dichten an den Sattelpunkten des Potentials tatsächlich verteilt sind. Auf der Basis der Daten N-700 können wir nicht ausschließen, daß in LaF_3 Diffusions-Schritte durch Tetraederkanten ähnlich häufig sind, wie Schritte durch Tetraederflächen.

Abbildung 33a bis h Anharmonische Pdf's aus den Daten
N-700B hex. - Schnitte senkrecht $\underline{C}$

Die Serie aufeinanderfolgender Schnitte soll einen Eindruck davon vermitteln, wie die Dichten dreidimensional verteilt sind. Wie in den Abbildungen Nr.19 und Nr.29 ist in jeden Schnitt die senkrecht zu $\underline{C}$ orientierte Dreiecksfläche eines Lanthan-Tetraeders eingezeichnet.

Die Fluor(1)-Dichten in Abbildung 33a gehören zu den Fluor(1)-Positionen bei $z \approx -0.08$. Das sind die Positionen, die von den Fluor(1) bei $z=0.08$ über Diffusions-Schritte F(1)-F(1) B und F(1)-F(1) C erreicht werden könnten.



Diese Frage läßt sich mit Beugungsdaten wohl überhaupt nicht mehr entscheiden - selbst wenn diese unter günstigeren Bedingungen gemessen werden sollten, als die Daten N-700. Das ist dadurch bedingt, daß die Potentialdifferenzen in LaF_3 vergleichsweise groß sind - sie wurden über Leitfähigkeitsmessungen zu etwa 0.8 eV bestimmt (CHADWICK u.a. 1979; ROOS u.a. 1983). Für Näheres hierüber siehe in Abschnitt 10.2.2.

Setzt man die Nachweisgrenze für Kerndichten bei 1% der Dichten in den Maxima an, dann lassen sich nach Gleichung (2) (Seite 11) bei 973 K noch Potentialdifferenzen von 0.39 eV "ausmessen". Differenzen von 0.80 eV wären dann bei einer Temperatur von 2016 K zugänglich. Das liegt aber bereits oberhalb des Schmelzpunktes von LaF_3 bei 1770 K (GMELIN 1976, S.76). Bei 973 K entspricht der Potentialdifferenz von 0.80 eV ein Dichtebereich von $1.7 \cdot 10^{-5}$.

Extrapoliert man das hier bestimmbare Potential von der Fluor(1)-Position aus bis in die Flaschenhalse in den Flächen des Lanthan-Tetraeders, so erhält man Werte, die um das anderthalb- bis zweifache über den erwarteten 0.8 eV liegen. Im Flaschenhals F(1)-F(1) A liegt die Barriere noch höher. Das ist leicht zu verstehen, wenn man einen Potentialverlauf annimmt, wie er in qualitativ ähnlicher Weise z.B. auch für Lithium in Li_3N gefunden wurde (ZUCKER u. SCHULZ, 1982b) - siehe Abbildung 34.

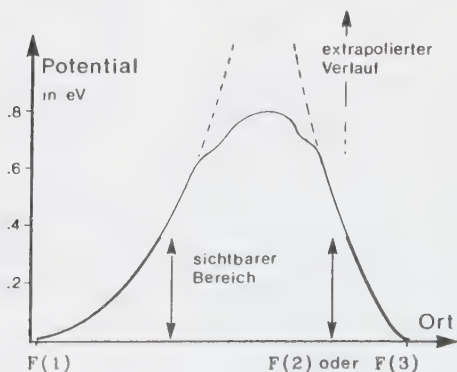


Abbildung 34

Möglicher Potentialverlauf entlang eines Weges Fluor(1)-Fluor in LaF_3

Wie das Potential oberhalb des "sichtbaren Bereiches" in Abbildung 34 verläuft, darüber können wir keine Aussage mehr machen.

Die Potentialdifferenzen im Fluor(3)-Kanal ergeben sich niedriger. Das ist schon daran zu erkennen, daß die Fluor(3)-Dichten in den Abbildungen Nr.28, Nr.32a und Nr.7b (Seite 60) kontinuierlich ineinander übergehen. Hier läßt sich die Potentialdifferenz einfach aus den U_{33} -Werten für Fluor(3) berechnen, da die harmonische Verteilung längs $\underline{C}$ durch den Parameter C_{112} nicht gestört ist. Für die Dichte $w(z)$ in der Achse des Fluor(3)-Kanals gilt :

$$w(z) = w(c/4) * \exp(-(z-c/4)^2/(2*U_{33})) \quad (36)$$

$w(c/4)$ ist die Dichte im Maximum der Fluor(3)-Pdf bei $z=c/4$. z ist in der Einheit $\text{\AA}$ einzusetzen. Über Gleichung (3) ergibt sich für das Potential am Flaschenhals bei $z=0$:

$$\Delta_V = kT * ((c/4)^2/(2*U_{33}) - \ln 2) \quad (37)$$

Der Term " $\ln 2$ " rührt daher, daß an der Stelle $z=0$ die Dichten der beiden Fluor(3)-Ionen bei $z=\pm c/4$ zu addieren sind.

Der Wert $U_{33} = 0.16_{(2)} \text{\AA}^2$ aus der harmonischen Verfeinerung der Daten N-700B hex. ergibt : $\Delta_V = 0.8_{(1)} \text{ eV}$, der Wert $U_{33} = 0.20_{(2)} \text{\AA}^2$ aus der Verfeinerung mit den Parametern dritter Ordnung ergibt $\Delta_V = 0.65_{(8)} \text{ eV}$. Das liegt noch im Bereich dessen, was wir aufgrund von Leitfähigkeitsmessungen erwarten können.

Wir können als erstes feststellen, daß die harmonische Näherung den Potentialverlauf entlang des Fluor(3)-Kanals gut zu beschreiben scheint. Das ergab sich bereits daraus, daß für den Fluor(3)-Parameter U_{33} aus beiden Hochtemperatur-Datensätzen Werte bestimmt wurden, die innerhalb ihrer Fehler zusammen mit dem Wert aus den Daten N-22 trig. einer Temperaturabhängigkeit nach Gleichung (34) (Seite 54) folgen. Außerdem haben wir eine weitere Bestätigung dafür, daß die Schwingungsparameter in ihrer Größenordnung richtig bestimmt wurden. Das gilt zunächst nur für den Fluor(3)-Parameter U_{33} - jedoch insofern auch für die anderen Parameter U_{ij} , als deren Verhältnisse untereinander ja über den Temperaturbereich von 295 K bis 973 K annähernd konstant geblieben sind.

9.2.3. Zusammenfassung

An den Hochtemperatur-Pdf's der Fluorionen in LaF_3 konnte wiederum gezeigt werden, daß in erster Linie das Gerüst der Lanthanionen das Potential für Fluor bestimmt. Wir haben bereits die Raumtemperatur-Pdf's qualitativ in diesem Sinn gedeutet. Die Ergebnisse aus den Daten N-22 und N-700 bestätigen hierin einander.

Die Verteilung der Fluordichten folgt im Wesentlichen den vorgeschlagenen Diffusionswegen. Abbildung 35 zeigt die Verteilung in einer der Ebenen senkrecht zu $\underline{C}$ in einem größerem Ausschnitt. Man vergleiche dieses Bild mit Abbildung 13, Seite 71.

Der Verlauf der "effektiven Ein-Teilchen Potentiale" entlang der Diffusionswege ist mit dem Ergebnis aus Leitfähigkeitsmessungen vereinbar. Für den Diffusionsweg durch den Fluor(3)-Kanal wird die dort gefundene Aktivierungsenergie quantitativ bestätigt.

Wir können den Daten N-700 echten physikalischen Gehalt zusprechen. Die Methode hat sich als geeignet erwiesen, diesen Gehalt herauszuarbeiten.

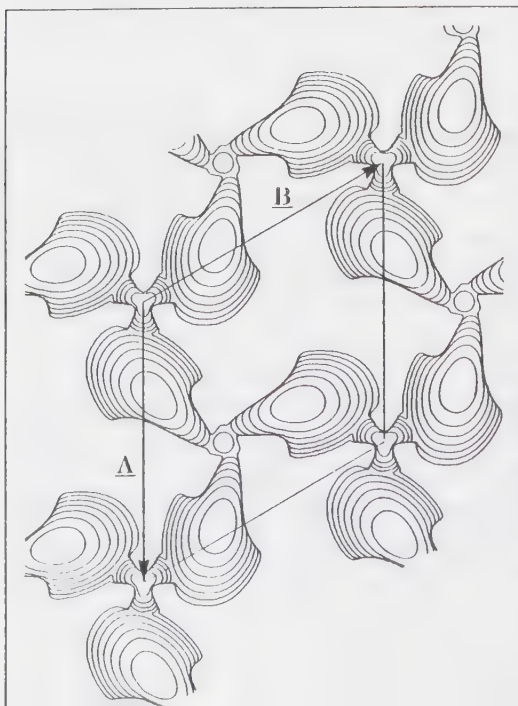


Abbildung 35

Anharmonische Pdf's aus den Daten N-700B hex. - Schnitt senkrecht $\underline{C}$

Der Schnitt durch Fluor(1)-Positionen entspricht dem der Abbildung 29. Die Höhenlinienskala nach Tabelle 12 (Seite 81) wurde um drei Stufen zu niedrigeren Pdf-Werten erweitert - hier sind dann die Linien Nr.2 bis Nr.8 gezeichnet. Linien für negative Werte und für die Fluor(2)-Dichten bei $x=1/3$, $y=2/3$ sind weggelassen.

10. Diskussion älterer Ergebnisse zur Diffusion in LaF_3

In diesem Kapitel diskutieren wir Aussagen, die andere Autoren über die Diffusion der Fluorionen in LaF_3 gemacht haben. Neben den Ergebnissen aus Beugungsdaten sind Aussagen bedeutsam, die aus der magnetischen Resonanz der Fluorkerne - " ^{19}F -NMR" - oder aus Leitfähigkeitsmessungen an LaF_3 gewonnen wurden.

10.1. Kernmagnetische Resonanz an ^{19}F fluor

10.1.1. Methode

Grundlagen und Methodik von NMR sind zum Beispiel bei ABRAGAM (1961) dargestellt. Man beobachtet die Wechselwirkung von magnetischen Kernmomenten mit Hochfrequenzwellen. Damit kann man die Magnetfelder an den Orten der Fluorkerne messen und unter Umständen auch unterscheiden, ob, beziehungsweise wieviele nicht-äquivalente Fluorpositionen in einer Probe vorhanden sind. Diese Anwendungsmöglichkeit hat in der Diskussion um das Strukturmodell für LaF_3 eine Rolle gespielt (GMELIN 1976, S.50ff).

Für die vorliegende Diskussion ist interessant, daß die Fluorkerne mit den Hochfrequenzwellen in Zeitspannen wechselwirken, die denen der thermischen Schwingungen vergleichbar sind. Das Signal ist durch die Kernbewegungen beeinflusst, so daß es indirekte Rückschlüsse auf sie zuläßt.

Der bekannteste Effekt ist die bewegungsbedingte Verengung von Absorptionslinien: "motional narrowing". Wenn die Kerne stark schwingen, dann mitteln sie die lokalen Schwankungen der umgebenden Magnetfelder noch während des Absorptionsvorganges aus. Die Absorptionslinien werden dann schärfer. Die Verengung der ^{19}F -Absorptionslinie von LaF_3 gab den ersten Hinweis auf die hohe Diffusionsrate der Fluorionen, noch bevor Leitfähigkeiten gemessen wurden (LEE u. SHER 1965).

Die Autoren aller späteren hier zitierten Artikel arbeiteten mit "Spin-Echo-Methoden". Dabei wird die abklingende Emission von Hochfrequenzwellen beobachtet, die vorher von außen in die Probe induziert werden.

10.1.2. Ergebnisse und Diskussion

GOLDMANN u. SHEN (1966) haben NMR-Daten bei Probertemperaturen von 370 K bis 556 K gemessen. Sie erklärten den Verlauf der Kurven mit einem Modell, nach dem sich die Fluorkerne auf einem Teilgitter A schnell bewegen, auf einem zweiten Teilgitter B langsam. Das Populationsverhältnis $N_A:N_B$ ergab sich aus ihrem Modell konstant zu etwa 2:1. Damit konnten diese Autoren die schnellen A-Kerne den Fluor(1) der Oftedal'schen Idealstruktur zuordnen, die langsameren B-Kerne den Fluorionen in den Kanälen.

Die Variation der Kurven mit der Temperatur wird durch einen Austauschparameter beschrieben: Die Ionen wechseln zwischen den Teilgittern hin und her. Der Austausch ist langsam bei 370 K, und wird bis zu 556 K so schnell, daß Goldmann und Shen die Anteile beider Teilgitter am NMR-Signal nicht mehr unterscheiden konnten.

Eine Reihe weiterer Autoren folgten Goldmann und Shen in dieser Interpretation des NMR-Signals: SHEN (1968); CHADWICK u. a. (1979); LEE (1969) (Messungen an CeF_3); und JAROSZKIEWICZ u. STRANGE (1985).

JAROSZKIEWICZ u. STRANGE (1985) haben ein quantitatives Modell entwickelt, mit dem mittlere Sprungzeiten innerhalb zweier Teilgitter und zwischen ihnen aus der Temperaturabhängigkeit des NMR-Signales bestimmt werden können. Die Autoren wendeten dieses Modell auf LaF_3 an, wobei sie davon ausgingen, daß die Fluor(2)- und Fluor(3)-Positionen des trigonalen Strukturmodells zu einem B-Teilgitter wie bei GOLDMANN u. SHEN (1966) zusammen gefaßt werden können. Das Populationsverhältnis $N_A:N_B$ wurde zu 2:1 festgesetzt.

Die Ergebnisse aus Daten von sechs Kristallen sind ohne Fehler angegeben. Sie unterscheiden sich für verschiedene Kristalle um Größenordnungen. Wir haben die Zehnerlogarithmen t der Sprungzeiten τ gemittelt, um die Ergebnisse zusammenzufassen : $t = \langle 10 \log(\tau/\text{sek}) \rangle$. Die angegebenen Fehler sind die Standardabweichungen der Mittelung. Die erste Zeile enthält die Werte für Raumtemperatur, die zweite für 1000 K :

$$\begin{array}{lll} t_{AA} = -4.4 \pm 0.8 & t_{BB} = -0.5 \pm 1.9 & t_{BA} = -2.2 \pm 0.7 \\ t_{AA} = -9.3 \pm 1.4 & t_{BB} = -5.8 \pm 1.3 & t_{BA} = -5.1 \pm 0.7 \end{array}$$

Sprungzeiten τ_{BB} für Platzwechsel innerhalb des B-Gitters werden für Raumtemperatur nur mit Schwankungen über nahezu vier Größenordnungen angeben. Selbst in Rahmen dieser Schwankungen sind die Zeiten stets länger, als Sprungzeiten τ_{AA} innerhalb des A-Gitters.

Das widerspricht unserer Behauptung, daß Platzwechsel $F(1)-F(1)$ seltener sein sollten, als Platzwechsel $F(1)-F(2)$ oder $F(1)-F(3)$. Die kurzen Sprungzeiten τ_{AA} wären so zu deuten, daß die Ionenleitung tatsächlich in erster Linie auf Platzwechseln zwischen Fluor(1)-Positionen beruht. Im Hinblick auf die Strukturgeometrie ist das aber nicht wahrscheinlich. Das haben wir in Abschnitt 7.5. ausgeführt.

Gleichzeitig hätte man den Schluß zu ziehen, daß die Diffusion der Fluorionen durch die Kanäle parallel $\underline{C}$ kaum zur Ionenleitung beiträgt - jedenfalls nicht bei Raumtemperatur. Diese Behauptung wäre gegenüber den Argumenten aus Beugungsdaten noch weniger aufrecht zu erhalten - siehe dazu in Abschnitt 7.2.

Das Modell von JAROSZKIEWICZ u. STRANGE (1985) beschreibt stets nur einen Teil der Daten richtig (T_2 - und teilweise $T_{1\rho}$ -Daten). Die Autoren selbst führen die Unstimmigkeiten auf Verunreinigungen in den Kristallen zurück : Das NMR-Signal würde dann auch nach Mechanismen abklingen, die im Modell nicht beschrieben sind.

AALDERS u. a. (1983) benutzten zur Auswertung von NMR-Daten ebenfalls ein Modell, das zwei Fluor-Teilgitter mit Populationen von $N_A:N_B=1:2$ voraussetzt. Bezüglich der Diffusionsraten kamen sie zu genau entgegengesetzten Schlüssen, wie JAROSZKIEWICZ u. STRANGE (1985). Die Sprungzeiten - wie oben in Zehnerlogarithmen angegeben - berechnen sich aus ihren Ergebnissen zu :

$$\begin{array}{llll} t_{AA} = -3.5 & t_{BB} = -5.4 & t_{BA} = -4.8 & \text{für } 295 \text{ K} \\ t_{AA} = -6.5 & t_{BB} = -10.2 & t_{BA} = -8.0 & \text{für } 1000 \text{ K} \end{array}$$

Hier sind die Sprungzeiten innerhalb des B-Gitters die kürzesten. Das paßt gut in das Konzept der Autoren, nach dem die Diffusionswege in LaF_3 in erster Linie eindimensional in $\underline{C}$ -Richtung verlaufen sollen. Danach könnte tatsächlich den schnell diffundierenden Ionen in den Kanälen der Hauptbeitrag zur Ionenleitung zugeschrieben werden.

Die Leitfähigkeit senkrecht $\underline{C}$ kann allerdings nicht durch Platzwechsel in B-Gitter alleine erklärt werden. Direkte Platzwechsel $F(3)-F(2)$ oder $F(2)-F(2)$ senkrecht $\underline{C}$ erscheinen schon wegen der großen Sprungdistanzen von etwa 4.2 Å sehr unwahrscheinlich.

Das Strukturmodell legt Sprungsequenzen $F(3)-F(1)-F(2)$ nahe. Die dazugehörigen Sprungzeiten τ_{BA} sind nach AALDERS u. a. (1983) bei 295 K tatsächlich nur etwa viermal länger, als die Zeiten τ_{BB} . Die Leitfähigkeit senkrecht $\underline{C}$ ist bei dieser Temperatur halb so groß, wie die Leitfähigkeit parallel $\underline{C}$. Für 295 K ist das Ergebnis also schlüssig.

In der Temperaturabhängigkeit der Sprungzeiten liegt jedoch ein Widerspruch zu den Leitfähigkeitsmessungen. Die Sprungzeiten τ_{BB} nehmen mit steigender Temperatur am schnellsten ab. Gegenüber der Diffusion senkrecht $\underline{C}$ sollte die Diffusion in den Kanälen parallel $\underline{C}$ dann schneller werden. Genau das Gegenteil ist aber der Fall : Die Anisotropie der Leitfähigkeit nimmt mit steigender Temperatur ab und ist oberhalb von etwa 400 K nicht mehr zu messen.

Auch AALDERS u. a. (1983) können mit ihrem Modell stets nur einen Teil ihrer Daten beschreiben (T_{1p} -Daten). Sie deuten das wie JAROSZKIEWICZ u. STRANGE (1985) als Effekt von Verunreinigungen.

An denselben Proben wurden weitere NMR-Daten gemessen, die bei ROOS u. a. (1983) veröffentlicht sind (T_2 -Daten). Wie aus der späteren Arbeit von ROOS u. a. (1984) hervorgeht, wurden daraus wieder andere, kürzere Sprungzeiten τ_{BA} bestimmt.

An identischen Daten sind die konkurrierenden Modelle - soweit uns bekannt ist - bis jetzt noch nicht geprüft worden. Es ist auch aus den genannten Arbeiten nicht zu entnehmen - etwa über Standardabweichungen und Korrelationen, inwieweit die jeweils variierten Parameter durch die Daten bestimmt sind.

Jedenfalls sind die Ergebnisse noch widersprüchlich. Vermutlich ist die ^{19}F -Kernresonanz an LaF_3 überhaupt nicht angemessen mit einem Modell zu beschreiben, in dem nur zwei nicht-äquivalente Gitterkomplexe berücksichtigt sind. Fluor(2) und Fluor(3) sind in unterschiedlicher Weise am Diffusionsvorgang beteiligt und können nicht einfach in ein Teilgitter zusammengefaßt werden.

Die Ergebnisse von AALDERS u. a. (1983) und JAROSZKIEWICZ u. STRANGE (1985) stimmen in dem Punkt überein, daß bei Raumtemperatur die Sprungzeiten τ_{BA} zwischen den Teilgittern relativ zu denen innerhalb der Teilgitter kürzer sind, als bei 1000 K. Solange man auf der Basis dieser Modelle argumentiert, muß man konsequenterweise mit in Betracht ziehen, daß die Fluorionen auch bei Raumtemperatur über die verschiedenen Teilgitter diffundieren, sogar relativ eher schneller, als bei höheren Temperaturen. Von daher besteht also kein Grund, nur $\text{F}(3)\text{-F}(3)$ - und $\text{F}(1)\text{-F}(1)$ -Sprünge zuzulassen, wie es RHANDOUR u. a. (1985) und REAU (1986) getan haben.

CASE u. MAHENDROO (1981) haben das NMR-Signal von CeF_3 als Überlagerung dreier Anteile gedeutet. Sie bestimmten die Populationszahlen der langsamsten, mittleren und schnellsten Fluorkerne zu 5.6:12.9:1. In dieser Reihenfolge ordneten sie die Zahlen den Fluor(2)-, Fluor(1)- und Fluor(3)-Ionen zu. Die idealen Verhältnisse dafür wären 4:12:2. Dieses Resultat fügt sich ohne Widerspruch in das Bild, das die Verfeinerung des harmonischen Strukturmodelles für LaF_3 erkennen läßt. CASE u. MAHENDROO (1981) postulierten auch für CeF_3 , daß Fluorionen über nicht-äquivalente Gitterplätze diffundieren.

Diese Aussage bleibt schließlich als gemeinsamer Nenner aller hier zitierten NMR-Arbeiten übrig. Soweit also diese Methode bis jetzt überhaupt eindeutige Information über die Diffusion in Tysoniten erbracht hat, soweit ist das Ergebnis auch vereinbar mit dem Vorschlag für Diffusionswege, den wir in der vorliegenden Arbeit vertreten. Das gilt insbesondere für die Wege senkrecht C, so wie sie in Abbildung 13 auf Seite 71 veranschaulicht sind.

10.2. Leitfähigkeitsmessungen

10.2.1., Methode

Typische Proben für Leitfähigkeitsmessungen sind planparallele Plättchen, die auf den beiden Flächen mit Elektroden versehen sind. Solche Plättchen können orientiert aus Einkristallen geschnitten werden. Die Elektroden werden oft als Edelmetallschicht aufgedampft. Die Metallschichten verhindern, daß Materie durch die Probe transportiert wird : "Ionenblockierende Elektroden".

Meßgrößen sind Real- und Imaginärteil des Wechselstrom-Widerstandes der Probe, der "Impedanz", oder ihrer Wechselstrom-Leitfähigkeit, der "Admittanz". Die Ionenleitfähigkeit wird indirekt aus der Frequenzabhängigkeit dieser Größen bestimmt.

Das setzt voraus, daß man das elektrische Verhalten der Probe mit einem Modell beschreiben kann - einem "Ersatz-Schaltbild." Ein Ersatz-Schaltbild kann sogar mikrophysikalische Modelle für den Ladungstransport in der Probe enthalten. Bei ROTH (1985) sind die Zusammenhänge für eine Reihe von Modellen beschrieben, FUNKE (1986) gibt ein weiteres Beispiel.

Die bestimmte Leitfähigkeit kann grob verfälscht sein, wenn bei der Auswertung der Einfluß bestimmter Grenzflächen nicht berücksichtigt wird. Korngrenzen in der Probe sind solche Grenzflächen. Andere Effekte rühren von Oberflächenschichten her, die durch Reaktionen der Probe mit der Atmosphäre im Meßraum, mit Resten von Präparationsmitteln - meistens Wasser, oder sogar mit dem Material der Elektroden entstehen können.

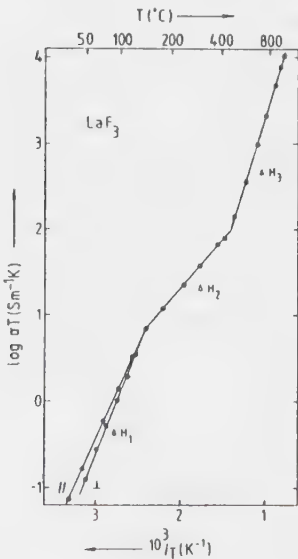
Bei CHADWICK u. a. (1979) und SCHOONMAN u. a. (1980) sind Ergebnisse für LaF_3 veröffentlicht, die nach Interpretation der Autoren durch Grenzflächen-Effekte verfälscht sind.

10.2.2. Ergebnisse und Diskussion

Trotz der genannten Schwierigkeiten werden in einer Reihe von Arbeiten Ergebnisse für einkristallines LaF_3 angegeben, die in wesentlichen Punkten übereinstimmen : FIELDER (1969) - nach Angaben von CHADWICK u. a. (1979); CHADWICK u. a. (1979); SCHOONMAN u. a. (1980) und ROOS u. a. (1983).

Abbildung 36

Spezifische Ionen-Leitfähigkeit von LaF_3 -
 || und $\perp$ zur C-Achse



"Wesentlich" in unserem Sinn ist, wie die Leitfähigkeiten von der Temperatur abhängen. Aus einem linearem Anstieg dieser Funktion in einer Arrhenius-Auftragung kann nämlich die Aktivierungsenergie bestimmt werden, die wir mit den hier bestimmten Pdf-Werten verknüpfen wollen. Abbildung 36, aus der Arbeit von ROOS u. a. (1983) zeigt eine typische Leitfähigkeitskurve für LaF_3 .

Man kann drei Temperaturbereiche mit verschiedenen Aktivierungsenergien ΔH unterscheiden :

Temperatur	ΔH
unter 400 K	≈ 0.4 eV
400 K bis 700 K	≈ 0.3 eV
über 700 K	≈ 0.8 eV

Die Abfolge dreier Aktivierungsenergien ist typisch für Ionenkristalle (LIDIARD 1957). Je nach Temperatur begrenzt ein anderer Mechanismus den Transport von Ladung : Dissoziation von Fehlstellenkomplexen, Diffusion freier Leerstellen und thermische Erzeugung freier Leerstellen.

Dem ist zunächst vorausgesetzt, daß das Gitter der Leitungsionen Leerstellen enthält. In LaF_3 werden Fluor- Leerstellen als Ladungsausgleich für zweiwertige Metallionen auf Lanthan-Positionen, oder für Sauerstoffionen auf Fluor- Positionen eingebaut (SOBOLEV u. a. 1976a,b).

Auch in reinem Material entstehen Leerstellen durch einen "Schottky-Mechanismus", das heißt dadurch, daß Fluor- und Lanthanionen gleichzeitig an die Oberfläche des Kristalls diffundieren, wobei im Volumen Leerstellen zurückbleiben (SHER u. a. 1966).

Die Interpretation der Leitfähigkeitskurve nach LIDIARD (1957) geht davon aus, daß die Fluor-Leerstellen bei tiefen Temperaturen an die entgegengesetzt geladenen Gitterfehler gebunden sind. Für die Diffusion über größere Strecken besteht der entscheidende Schritt darin, daß solche "Assoziationen" von Gitterfehlern durch thermische Schwingungen auseinanderbrechen. Diesem Vorgang wäre also in LaF_3 die Aktivierungsenergie ΔH_1 von etwa 0.4 eV zuzuordnen.

Wenn schließlich die Überwiegende Zahl aller Leerstellen frei beweglich ist, dann steigt die Leitfähigkeit weniger rasch mit der Temperatur an. Die Aktivierungsenergie sinkt auf den Wert ΔH_2 für die Diffusion einer freien Leerstelle. Das ist die "extrinsische" Aktivierungsenergie. In LaF_3 beträgt sie etwa 0.3 eV.

Thermisch hoch angeregte Fluorionen schwingen auch dann durch die Flaschenhalse, wenn keine Leerstellen in ihrer Umgebung vorhanden sind. Sie können Zwischengitterplätze besetzen und - sofort oder später - ihre Nachbarn von deren Positionen drängen. Bei genügend hohen Temperaturen wird das der vorherrschende Diffusionsschritt sein. Zu diesem Leitungsmechanismus können nämlich grundsätzlich alle Fluorionen der Struktur gleichzeitig beitragen.

Ein entsprechender Anstieg der makroskopisch bestimmbaren Aktivierungsenergie ist als Übergang der extrinsischen zur "intrinsischen" Leitfähigkeit bekannt. Der Übergang wird an LaF_3 bei 700 K beobachtet. Die intrinsische Aktivierungsenergie ΔH_3 beträgt hier etwa 0.8 eV.

Daß die Aktivierungsenergie bei 400 K absinkt, deuten ROOS u. a. (1983) und ROOS u. a. (1984) im Sinne eines Modells, nach dem die Leitfähigkeit unterhalb dieser Temperatur auf Platzwechseln von Fluor(2)- und Fluor(3)-Ionen im B-Gitter beruhe. Erst bei 400 K setze dann die Diffusion über die Fluor(1)-Positionen ein. In reinem LaF_3 sollte die Assoziation von Fehlstellen demnach keine Rolle spielen. Bereits SCHOONMAN u. a. (1980) hatten den Wechsel der Aktivierungsenergien versuchsweise so erklärt.

Gegen dieses Modell ist wiederum einzuwenden, daß die Leitfähigkeit senkrecht $\underline{C}$ stets mindestens halb so groß ist, wie parallel $\underline{C}$, also auch unterhalb von 400 K von vergleichbarer Größenordnung. Das ist im Rahmen des Strukturmodells nur vernünftig zu erklären, wenn Platzwechsel zwischen den Teilgittern mit in Betracht gezogen werden. Auf NMR-Experimente kann man sich nach den Ausführungen in Abschnitt 10.1.2. der vorliegenden Arbeit nicht berufen, wenn man ausschließen will, daß Fluorionen auch bei Raumtemperatur über nicht-äquivalente Teilgitter diffundieren.

Die Struktur verändert sich auch nicht derart zwischen 295 K und 973 K, daß zu erkennen wäre, warum sie bei 973 K Platzwechsel etwa zwischen Fluor(1)- und Fluor(2)-Plätzen zulassen sollte, bei 295 K jedoch nicht. Man vergleiche hierzu die Abstände in der Struktur und die Radien der Flaschenhälse bei beiden Temperaturen - Tabelle 8a und b auf Seite 56f, Tabelle 9 auf Seite 63 und Tabelle 10 auf Seite 66.

Schließlich weisen Ergebnisse von IGEL u. a. (1982) direkt darauf hin, daß LaF_3 gebundene Fehlstellen enthält. Diese Autoren beobachteten an Ca^{2+} -dotiertem LaF_3 bei Temperaturen unterhalb 250 K dielektrische Relaxationen. Nach ihrer Erklärung ordnen sich dabei Fehlstellen-Dipole im äußeren Feld um.

Das "exchange model" von ROOS u. a. (1984) würde zwanglos erklären, daß die Anisotropie der Leitfähigkeit bei derselben Temperatur unmeßbar klein wird, bei der auch die Aktivierungsenergie absinkt.

Ebenso ist jedoch denkbar, daß die Fehlstellenkomplexe das Ausmaß der Anisotropie bedingen. Zunächst haben Fluor-Leerstellen in der Umgebung beispielsweise zweifach geladener Metallionen verschiedene Energien. IGEL u. a. (1982) berechneten Potentialdifferenzen von bis zu 0.4 eV zwischen Fluor(2)- und verschiedenen Fluor(1)-Plätzen, die mit substituierten Ca^{2+} -Ionen koordiniert sind. Für Fluor(3)-Plätze geben sie leider keine Werte an. Die Aktivierungsenergie für die Ionenleitung parallel $\underline{C}$ liegt um 0.02 bis 0.03 eV unter der für die Leitung senkrecht $\underline{C}$ (SCHOONMAN u. a. 1980; ROOS u. a. 1983). Diese Differenz ist also um eine Größenordnung kleiner, als 0.4 eV.

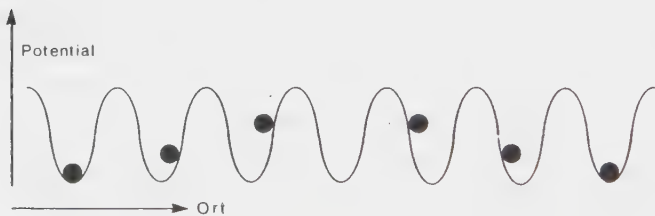
Allerdings sind auch verschiedene Zwischenschritte denkbar, über die eine gebundene Leerstelle schließlich weiterdiffundieren könnte - mit verschiedenen Aktivierungsenergien und verschiedenen präexponentiellen Faktoren. Zusätzlich können auch die Eigenvektoren von Gitterschwingungen in der Umgebung von Fehlstellenkomplexen verändert sein. Die Struktur von LaF_3 ist zu kompliziert, als daß wir in dieser Diskussion einfache Modelle für solche Vorgänge angeben könnten.

Für die vorliegende Arbeit ist von Interesse, welche Aktivierungsenergie in Gleichung (2), Seite 11 einzusetzen ist, um zu berechnen, welche Kerndichten in den "Flaschenhälsen", also an den Sattelpunkten des Potentials zu erwarten sind. Dazu ist zunächst festzustellen, daß die Aktivierungsenergien unterhalb von 700K in keinem Fall den mittleren Poten-

tialsschwellen zwischen den Fluor-Positionen entsprechen. Ein Fluorion, daß in Richtung einer Leerstelle schwingt, erfährt weniger rücktreibende Kräfte aufgrund abstoßender Fluor-Fluor Wechselwirkungen.

In Abbildung 37 ist die Situation anschaulich gemacht. Dabei ist ein konstantes Potential angenommen, das durch die Gerüst-Ionen, also die La^{3+} -Ionen in LaF_3 , gebildet wird. In diesem Bild ist vernachlässigt, daß auch das Gitter der Gerüstionen um eine Leerstelle relaxieren könnte. Die entscheidenden Effekte beruhen jedoch aller Erfahrung nach auf Wechselwirkungen zwischen den mobilen Ionen, beziehungsweise den mobilen Leerstellen. Daher geht man in der Literatur häufig von einem konstanten Gerüstpotential aus.

Abbildung 37 Leerstelle im periodischen Potential.
Die elektrostatische Abstoßung Fluor-Fluor schiebt die Nachbarn einer Leerstelle aus den Potentialminima heraus, so daß die effektive Schwelle zur Leerstelle niedriger wird.



Die Gleichungen (2) und (3) gelten zunächst nur für die zeitlich gemittelte Dichte eines einzelnen Teilchens in seinem zeitlich konstantem Potential. Beugungsdaten - und damit auch die daraus bestimmten Pdf's - beschreiben räumlich gemittelte Strukturen. Nur, wenn über identische Potentiale gemittelt wird, dann entspricht die räumlich gemittelte Dichte aller Teilchen dem zeitlichen Mittelwert eines einzelnen Teilchens.

Diese Voraussetzung ist zum Beispiel nicht erfüllt, wenn die Pdf eine statische Aufspaltung der Atompositionen mit beschreibt. Dann können aus den mittleren Kerndichten nur "Pseudo-Potentiale" bestimmt werden, die von der Temperatur abhängig sind. Das ist im Detail bei BACHMANN u. SCHULZ (1984) diskutiert.

Wir setzen voraus, daß die Fluor-Positionen in LaF_3 nicht aufgespalten sind. Die einzelnen Fluorionen schwingen dann in annähernd identischen Potentialen. Von dem kleinen Anteil jener Ionen, die einer Fluor-Leerstelle benachbart sind, ist dabei abgesehen. Unterhalb 700 K trägt jedoch nur dieser kleine Anteil zur Ionenleitung bei. Erst oberhalb dieser Temperatur ist die thermische Schwingung über die mittleren Potentialschwellen der entscheidende Vorgang. In die Gleichungen (3) und (3) ist also die intrinsische Aktivierungsenergie für Δ_V einzusetzen - 0.8 eV für LaF_3 .

Die Temperatur, bei der die Daten gemessen wurden, ist dabei nur insofern von Bedeutung, als die Debye-Temperatur überschritten sein muß. Andernfalls wäre der Boltzmannfaktor in Gleichung (2) nicht auf Schwingungszustände anzuwenden. Die Debye-Temperatur von LaF_3 liegt bei 360 K (YEN u. a. 1964).

11. Weitere Ergebnisse aus den Röntgendaten

11.1. Bestimmung von Kerndichten aus Röntgendaten

Röntgendaten enthalten allgemein weniger Informationen über anharmonische Schwingungen, als Neutronendaten. Das Streupotential - die mittlere Elektronendichte - bildet die Kerndichten undeutlicher ab, da diese noch mit den Verteilungen der Elektronen um die Kerne überfaltet sind.

Den dadurch bedingten Verlust an Information kann man teilweise ausgleichen, indem man genauer, und bis zu höheren Werten von $\sin\theta/\lambda$ mißt. Aber selbst eine beliebig genau bestimmte Elektronendichte läßt sich nicht eindeutig in die Anteile der Kernschwingungen und die der Elektronenverteilungen zerlegen. Das Verfeinerungs-Programm korrigiert alle Abweichungen der Elektronenverteilungen von denen, die über die Streukurven vorgegeben sind, indem es die Schwingungsparameter variiert.

Solche Abweichungen können zum Beispiel von lokalisierten Bindungselektronen herrühren. Auf Schwingungsparameter für Ionenkristalle wird sich vor allem auswirken, wie das Kristallfeld die Elektronenhüllen beeinflusst. Insbesondere wird es sich in den Pdf's niederschlagen, wenn Ionen polarisiert sind.

Mit steigender Temperatur werden die Schwingungen stärker, und das relative Gewicht solcher Einflüsse nimmt ab. Allerdings ist man beim Messen von Hochtemperaturdaten oft in Genauigkeit und Zahl der Meßwerte eingeschränkt. Experimentelle Ursachen dafür sind für das Beispiel LaF_3 in Abschnitt 4.4.3. angegeben.

Für Fluor sind anharmonische Temperaturfaktoren zusätzlich schwieriger zu bestimmen. Im Vergleich zu den Kationen sind die Fluorionen als Röntgenstreuer meist noch schwächer, als als Neutronenstreuer. Die eigentlich interessierende Information ist also in Röntgendaten stärker durch den störenden Beitrag der Kationen überlagert. In unserem Fall verhalten sich die Neutronen-Streulängen der Kationen zu denen der Fluorionen wie 1.5:1, die Elektronenzahlen aber wie 5.4:1.

Mit der Anpassung anharmonischer Temperaturfaktoren an Röntgendaten wollten wir in erster Linie nachprüfen, inwieweit solche Parameter unter den genannten Umständen noch sinnvoll zu bestimmen sind - insbesondere für die leichten Fluorionen. An den Neutronendaten wurde bereits gezeigt, daß in der Verzwillingung an sich kein entscheidendes Problem liegt.

Für die Röntgendaten gilt das umso mehr, als der Grad der Verzwillingung hier geringer ist : Die Volumenverhältnisse in den Kristallen wichen für alle unsere Röntgendatensätze deutlich von 1:1 ab. Damit ist es, möglich, die Daten zu "entzwilligen" und Differenz-Fourier-Synthesen zu berechnen. In Abschnitt 11.4. sind Angaben dazu gemacht.

In Tabelle 15 sind Parameterzahlen, R-Werte und "Goodness of Fit" für verschiedene anharmonische Modelle angegeben, die mit den Daten R-22 trig. verfeinert wurden. Parameterwerte mit Fehlern finden sich im Anhang A3.

Tabelle 15 Verfeinerung der Daten R-22 trig.

Modell	Parameter	$R_{(w)}$ (%)	R (%)	Gof.
2. Ordnung	<u>22</u>	3.09	2.49	1.53
Fluor 2.te Lanthan 4.te	alle Parameter			
	22+13= <u>35</u>	2.93	2.30	1.46
Fluor 3.te Lanthan 2.te	alle Parameter			
	22+15= <u>37</u>	3.04	2.48	1.52
Fluor 3.te Lanthan 4.te				
alle Par.	22+15+13= <u>50</u>	2.90	2.28	1.45
sign. Par.	22+ 3+ 8= <u>33</u>	2.91	2.27	1.45
Fluor 4.te Lanthan 4.te				
alle Par.	33+24= <u>57</u>	2.88	2.26	1.45
sign. Par.	31+ 7= <u>38</u>	2.89	2.27	1.45

Die R-Werte nehmen am deutlichsten ab, wenn anharmonische Temperaturfaktoren für Lanthan eingeführt werden. Besonders die Faktoren vierter Ordnung sind hier hoch signifikant. Die Beträge dieser Faktoren übersteigen ihre Standardabweichungen um durchschnittlich einen Faktor 4.2. Temperaturfaktoren dritter und fünfter Ordnung für Lanthan sind neben denen vierter Ordnung nicht signifikant, Faktoren sechster Ordnung ergeben hohe negative Werte.

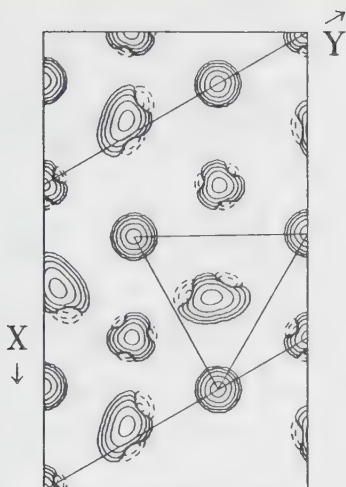


Abbildung 38

Anharmonische Pdf's aus
den Daten R-22 trig. -
Schnitte senkrecht C

Pdf's mit Faktoren bis
zur dritten Ordnung für
Fluor, bis zur vierten
Ordnung für Lanthan,
nicht signifikante Para-
meter eingeschlossen. Die
Pdf's sind dargestellt
wie in Abbildung 19,
Seite 87 - siehe auch
dort.

Gegenüber einer harmonischen Pdf ist die Lanthan-Pdf mit Faktoren bis zur vierten Ordnung kaum deformiert - siehe die Abbildungen Nr.38 bis Nr.40. Richtungen, in denen die Pdf etwas steiler abfällt, lassen sich in diesen Abbildungen allenfalls noch den Abstandsvektoren zu den nächsten benachbarten Fluor(2)-Ionen zuordnen.

Die Anharmonizität der Lanthan-Pdf aus den Daten N-22 trig. ließ sich eindeutiger auf die Umgebung des Lanthan-Atoms beziehen. Wir vermuten, daß die "Neutronen"-Pdf die tatsächliche Kernverteilung besser beschreibt, als die "Röntgen"-Pdf. Der Einfluß der Kernverteilung auf die Daten scheint hier überlagert zu sein - am wahrscheinlichsten dadurch, daß die Elektronenverteilungen durch die Formfaktoren nicht genau genug beschrieben wurden. Auf jeden Fall ist die dargestellte Dichte physikalisch möglich. Negative Werte treten an dieser Pdf überhaupt nicht auf.

Abbildung 39

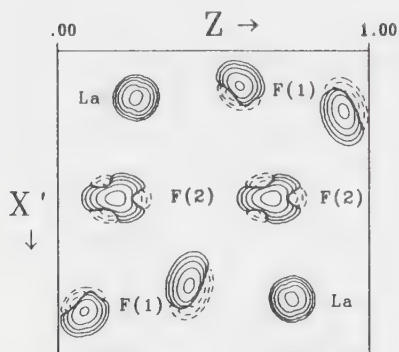


Abbildung 40

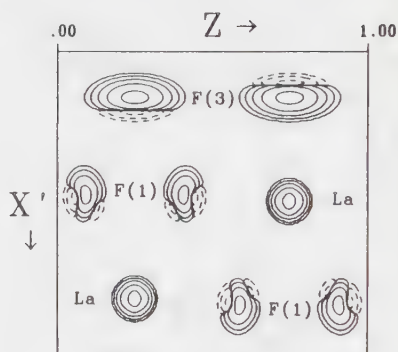


Abbildung 39 Anharmonische Pdfs aus den Daten R-22 trig.
 - Schnitt durch den Fluor(2)-Kanal
 Pdf's dritter Ordnung für Fluor, vierter Ordnung für Lanthan, wie in Abbildung 38, im Schnitt dargestellt wie in Abbildung 6a, Seite 59.

Abbildung 40 Anharmonische Pdf's aus den Daten R-22 trig.
 - Schnitt durch den Fluor(3)-Kanal
 Pdf's dritter Ordnung für Fluor, vierter Ordnung für Lanthan, wie in Abbildung 38, im Schnitt dargestellt wie in Abbildung 7a, Seite 60.

Für Fluor sind die Werte anharmonischer Temperaturfaktoren aus den Daten R-22 trig. weniger signifikant, als für Lanthan. Die Beträge der neun signifikanten Faktoren dritter und vierter Ordnung in Tabelle a3.2 im Anhang A3 sind durchschnittlich um einen Faktor 1.8 größer, als ihre Fehler. Physikalisch sinnvoll nach den Kriterien in Abschnitt 8.2.4. sind auch die Fluor-Pdf's mit Faktoren bis zur vierten Ordnung.

Die anharmonischen Fluor(2)- und Fluor(3)-Pdf's aus den Röntgendaten lassen sich nicht als Kernverteilungen deuten, die durch abstoßende Wechselwirkungen mit den nächsten Nachbarn geformt sind. Die Höhenlinien dieser Pdf's in den Abbildungen Nr.38 und Nr.39 sind gegen die benachbarten Lanthan-Positionen ausgebuchtet, als ob die Fluorionen bevorzugt in diese Richtungen schwingen würden.

Dabei ist die trigonale Deformation der Fluor(2)- und Fluor(3)-Pdf's in Abbildung 38 der graphische Ausdruck von Parametern C_{111} und C_{112} , die statistisch nicht mehr signifikant sind. Im Schnitt parallel $\underline{C}$ - Abbildung 39 - wird die Fluor(2)-Dichte allerdings nahezu unverändert abgebildet, wenn die Pdf's nur mit signifikanten Parametern berechnet werden.

Die Fluor(2)- und Fluor(3)-Dichten erscheinen gegen positiv geladene Nachbarn - die Lanthanionen - ausgeschmiert. Das könnte darauf zurückgeführt werden, daß die Fluorionen polarisiert sind. Die Elektronendichte wäre in den Richtungen zu positiven Nachbarionen etwas erhöht. Der Formalismus würde das darstellen, indem er die Pdf in diese Richtungen ausschmiert.

Es ist jedoch nicht wahrscheinlich, daß die eher "harten" Fluorionen so stark polarisiert sind, daß dieser Effekt den umgekehrten Effekt der anharmonischen Schwingungen vollkommen überlagert.

Wie das Streupotential um die hochsymmetrischen Lagen einer Struktur bestimmt wird, ist in der Regel besonders empfindlich gegen Fehler in den Daten (CRUICKSHANK u. ROLLET 1953). Insofern sollte sich die Verteilung der Fluor(1)-Ionen in der allgemeinen Lage zuverlässiger bestimmen lassen, als die der Fluor(2)- und Fluor(3)-Ionen. Schließlich tragen die zwölf Fluor(1) pro Zelle auch mehr zur Streuung bei, als die vier Fluor(2)- oder zwei Fluor(3)-Ionen.

Wenn zunächst alle 15 Faktoren dritter Ordnung für Fluor verfeinert werden, dann ergibt sich für die Fluor(1)-Pdf aus den Daten R-22 trig. ein Bild, daß mit der entsprechenden Pdf dritter Ordnung aus den Daten N-22 trig. durchaus übereinstimmt. Man vergleiche die Fluor(1)-Pdf in den Abbildungen Nr.38 bis Nr.40 mit der Fluor(1)-Pdf in den entsprechenden Abbildungen Nr.19a, Nr.21a und Nr.22a, Seite 87f. Auch die

"Röntgen"-Pdf zeigt steil abfallende Dichten in den Richtungen zu den Lanthan-Nachbarn. Flächen gleicher Dichte lassen sich zu einem verzerrten Tetraeder schematisieren, wie in Abbildung 25 auf Seite 92 gezeigt ist.

Signifikant ist einer der zehn Faktoren dritter Ordnung für Fluor(1) : C_{111} mit dem Wert $-3_{(1)} \cdot 10^{-6}$. Der Faktor C_{111} hat hier wie bei den Daten N-22 trig. mit Abstand den größten Betrag aller C_{ijk} für Fluor(1) und stimmt auch innerhalb seines Fehlers mit dem dort bestimmten Wert von etwa $-2 \cdot 10^{-6}$ überein.

Die Fluor(1)-Pdf vierter Ordnung kann nicht mehr als "verzerrtes Tetraeder" beschrieben werden. Hier sind noch die zwei Richtungen zu den nächstbenachbarten Fluor(2)- und Fluor(3)- Kanäle als Hauptschwingungsrichtungen zu erkennen - siehe Abbildung 42 auf der folgenden Seite. Wenn man die Pdf aus den Neutronendaten als Maßstab setzt, dann scheinen die Parameter dritter Ordnung zuverlässiger bestimmt worden zu sein, als die Parameter vierter Ordnung.. Auf jeden Fall lassen sich an der Fluor(1)-Pdf aus den Röntgendaten R-22 trig. noch Aussagen verifizieren, die wir in der vorliegenden Arbeit anhand der Neutronendaten gemacht haben.

Mit den Daten R-20 trig. konnten anharmonische Temperaturfaktoren bis zur dritten Ordnung verfeinert werden, ohne daß die Pdf's größere negative Werte annahmen. Auch hier sind Fluor(2)- und Fluor(3)-Pdf's gegen die benachbarten Lanthanpositionen ausgedehnt, während die Fluor(1)-Pdf qualitativ noch am ehesten an das Ergebnis aus den Neutronendaten erinnert.

Im Übrigen sind die Parameterwerte aus den Daten R-20 trig. statistisch noch unsicherer, als die aus dem weit größeren Datensatz R-22 trig. und lassen diesem gegenüber keine weiteren Aussagen zu.

Abbildung 41

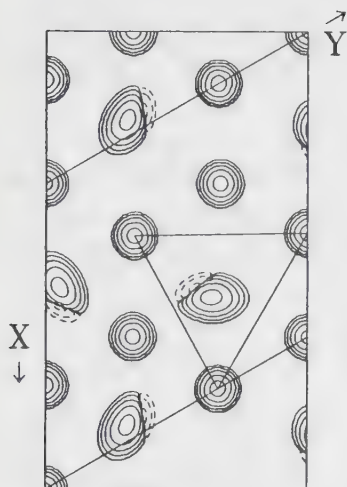


Abbildung 42

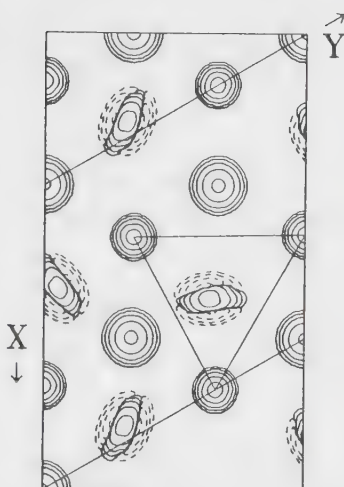


Abbildung 41 Anharmonische Pdf's aus den Daten R-22 trig.

- Schnitte senkrecht $\underline{C}$

Pdf's mit den signifikanten Parametern bis zur dritten Ordnung für Fluor, bis zur vierten Ordnung für Lanthan, dargestellt wie in Abbildung 19, Seite 87. Dieser Schnitt zeigt, wie sich der Parameter C_{111} auf das Bild der Fluor(1)-Verteilung auswirkt. Von den 15 Parametern dritter Ordnung für Fluor wurden außerdem noch C_{333} und C_{113} für Fluor(2) als signifikant bestimmt. Auf das Bild der Fluor(2)-Pdf im zentralen Schnitt senkrecht $\underline{C}$ wirken sich diese Parameter nicht aus. Im Schnitt parallel $\underline{C}$ wird die Fluor(2)-Pdf abgebildet, wie in Abbildung 39.

Abbildung 42 Anharmonische Pdf's aus den Daten R-22 trig.

- Schnitte senkrecht $\underline{C}$

Pdf's mit den signifikanten Parametern bis zur vierten Ordnung für Fluor und Lanthan, dargestellt wie in Abbildung 19.

11.3. Anharmonische Pdf's aus den Hochtemperaturdaten

Mit den Daten R-520B trig. konnten Temperaturfaktoren bis zur dritten Ordnung für Fluor verfeinert werden, ohne daß die Pdf's grössere negative Werte annahmen. Für Parameterwerte siehe im Anhang A3. Parameterzahlen, R-Werte und Goodnes of Fit sind :

Tabelle 16 Verfeinerung der Daten R-520B trig.

Modell	Parameter	$R_{(w)} (\%)$	$R (\%)$	Gof.
2. Ordnung	<u>20</u>	7.17	6.48	5.71
Fluor 3.te Lanthan 2.te				
alle Par.	20+15= <u>35</u>	6.83	6.33	5.55
sign. Par.	20+ 4= <u>27</u>	6.89	6.37	5.53

Auch hier sind die Fluor(2)- und Fluor(3)-Pdf's direkt gegen die Lanthan-Positionen ausgedehnt - siehe Abbildung 43. Gegenüber dem entsprechendem Bild aus den Daten R-22 trig. ist die Deformation dieser Pdf's sogar stärker ausgeprägt und wird nun zudem mit signifikanten Parametern C_{111} und C_{112} beschrieben. Physikalisch ist das nicht mehr zu deuten.

In diesen Pdf's könnte sich wiederum ausdrücken, daß die Fluorionen durch die Lanthanionen polarisiert sind. Das ist jedoch auch im Hinblick auf die Raumtemperatur-Pdf's unwahrscheinlich. Je höher die Temperatur wird, desto weniger sollten die verfeinerten Dichten durch Polarisierungen verfälscht sein : Der elektrostatische Einfluß auf die Elektronen-Verteilungen bleibt konstant, aber der Einfluß der Schwingungen steigt. Hier wäre das Gegenteil der Fall.

Für Fluor(1) wurden vier signifikante Parameter dritter Ordnung bestimmt. Zwei davon sind allerdings kaum größer als ihre Standardabweichungen und sind wohl auch physikalisch nicht mehr bedeutsam - C_{333} mit $-4(3) \cdot 10^{-6}$ und C_{113} mit $-4(4) \cdot 10^{-6}$. Als Funktion dieser Parameter fällt die Fluor(1)-Pdf entlang der Abstandsvektoren $F(1)-F(1)$ A - annähernd parallel $\underline{C}$ - steil ab und nimmt kleine negative Werte an.

Die Verteilung der Fluor(1)-Dichten in den Ebenen senkrecht $\underline{C}$ wird jedoch auch hier wieder in der mittlerweile bekannten Art und Weise dargestellt. Die größten anharmonischen Ausdehnungen senkrecht zu $\underline{C}$ sind eindeutig den Richtungen zu den Fluor(2)- und Fluor(3)-Kanälen zuzuordnen, die steilen Flanken der Pdf's hingegen den Richtungen zu den benachbarten Lanthan-Positionen. Die entsprechende Abbildung - Nr.44 - zeigt den Einfluß der beiden Parameter C_{111} und C_{222} auf das Bild der Fluor(1)-Dichten. Für diese beiden Parameter wurden mit $C_{111} = -25(8) \cdot 10^{-6}$ und $C_{222} = -21(6) \cdot 10^{-6}$ auch statistisch hoch signifikante Werte bestimmt.

Abbildung 43

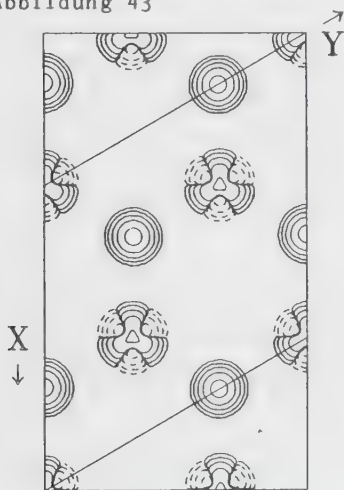


Abbildung 44

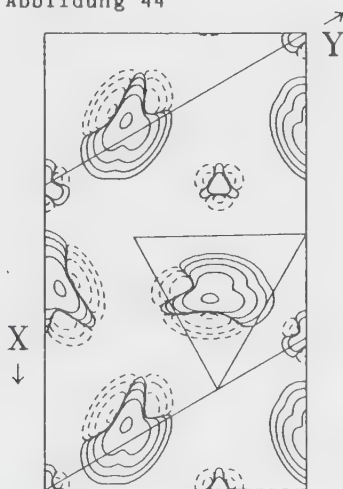


Abbildung 43 Anharmonische Pdf's aus den Daten R-520B trig. - Schnitte senkrecht $\underline{C}$
Schnitte durch Pdf's dritter Ordnung für Fluor(2) und Fluor(3), zweiter Ordnung für Lanthan, in eine Ebene projiziert wie in den Abbildungen Nr.19 auf Seite 87 bzw. Nr.28 auf Seite 99. Die Pdf's wurden nur mit signifikanten Parametern berechnet.

Abbildung 44 Anharmonische Fluor(1)-Pdf's aus den Daten R-520B trig. - Schnitt senkrecht $\underline{C}$
Schnitt wie in Abbildung 9b auf Seite 61, mit den signifikanten Parametern bis zur dritten Ordnung für Fluor berechnet. Wie in Abbildung 19 ist die senkrecht zu $\underline{C}$ orientierte Dreiecksfläche eines Lanthan-Tetraeders eingezeichnet.

11.3. Differenz-Fourier-Synthesen

Um Differenz-Synthesen zu berechnen, muß man Meßwerte für Einkristallintensitäten angeben, also die gemessenen Intensitäten "entzwilligen". Nach den Gleichungen (8), Seite 17 pflanzen sich die Meßfehler mit einem Faktor von etwa $1/(2\alpha-1)$ multipliziert in die entzwilligten Intensitäten fort.

Diese Faktoren betragen :

Daten	: N-22 trig.	R-22 trig.	R-520B trig.	R-20 trig.
α	: .517(2)	.634(3)	.83(2)	.882(3)
$1/(2\alpha-1)$:	29.4	3.7	1.5	1.3

Für die Daten N-22 trig. ist der Faktor mit 29.4 sicher zu hoch. Selbst für die Daten R-22 trig. sind die Fehler noch vergleichsweise groß. Differenz-Synthesen aus diesen Daten zeigen einen stark schwankenden Untergrund, dessen Maxima und Minima in typischen Abständen von 0.6 bis 1.0 Å über die Elementarzelle verstreut sind, und kaum irgendwelchen Gitterplätzen oder Zwischengitterplätzen zugeordnet werden können. Die Amplitude der Schwankungen hängt davon ab, wie viele der schwächeren Reflexe aus der Berechnung ausgeschlossen sind.

Der Datensatz R-22 trig. enthält 120 Reflexpaare (HKL)-(KHL), in denen jeweils ein Reflex bei der Entzwilligung nach Gleichung (5), Seite 16 eine negative Intensität zugewiesen bekommt. Differenzsynthesen mit den $2 \cdot 120$ Reflexen allein zeigen Maxima von bis zu 9 Elektronen/Å³. Wenn diese Reflexpaare ausgeschlossen sind, dann erreicht die Restdichte aus den anderen Daten Werte von ± 1.5 bis ± 2.5 Elektronen/Å³. Auch dieser Untergrund ist wohl noch durch das ungünstige Zwillungsverhältnis bedingt.

Jedenfalls legt der Vergleich mit Differenz-Synthesen aus den Daten R-20 trig. diesen Schluß nahe. Hier ist der Grad der Verzwillingung am geringsten. Die Restelektronendichten in den Synthesen schwanken im Bereich von ± 0.5 Elektronen/ $\text{\AA}^3$ um Null. Abweichungen davon - bis zu negativen Dichten von 1 Elektron/ $\text{\AA}^3$ und positiven Dichten von 1.5 Elektronen/ $\text{\AA}^3$ - finden sich etwa $0.7 \text{ \AA}$ von den Lanthanpositionen entfernt. Diese Restdichten liegen noch innerhalb des Ionenradius von Lanthan, sind also zu vernachlässigen.

Für die Daten R-520B trig. ist das Zwillingsverhältnis ähnlich günstig, wie für die Daten R-20 trig. Andererseits sind die Daten deutlich schlechter. Die Synthesen zeigen Minima von 5 Elektronen/ $\text{\AA}^3$ etwa $0.7 \text{ \AA}$ neben den Lanthan-Positionen, und Maxima bis zu 3 Elektronen/ $\text{\AA}^3$, zum Teil genau zwischen regulären Positionen. Für keine der angedeuteten Zwischengitter-Positionen konnten Koordinaten, Besetzungswahrscheinlichkeiten oder isotrope Temperaturfaktoren verfeinert werden. So sind diese Restdichten wohl als Artefakte anzusehen.

Bei keinem der drei Röntgen-Datensätze wirkt es sich merkbar in Differenz-Synthesen aus, bis zu welcher Ordnung anharmonische Temperaturfaktoren verfeinert worden waren. Wir können jedoch feststellen, daß es keine Hinweise darauf gibt, daß in LaF_3 Zwischengitterplätze besetzt sind. Die Positionen des trigonalen Strukturmodells nach MANSMANN (1965) und ZALKIN u. a. (1966) beschreiben die LaF_3 -Struktur ausreichend.

LITERATURVERZEICHNIS

Das Verzeichnis ist aufsteigend nach Jahren geordnet, innerhalb der Jahre alphabetisch nach Autoren. Die Jahresabschnitte sind am linken Rand zusätzlich markiert, damit die Angaben schneller aufzufinden sind.

- 29 OFTEDAL I.; Z. Physik. Chem. 5B, 272 (1929)
- 31 OFTEDAL I.; Z. Phys. Chem. 13, 190 (1931)
- 51 ZACHARIASEN W.H.; Acta Cryst. 4, 231 (1951)
- 53 CRUICKSHANK D.W. u. ROLLETT J.S.; Acta Cryst. 6, 705 (1953)
- 57 LIDIARD A.B. in "Handbuch der Physik", Bd.XX, H.Flügge Hrsg., Berlin u. a. (1957)
- 59 CRUICKSHANK D.W. in "Int. Tables for X-Ray Crystallography", Vol.II, Birmingham (1959)
- JONES D.A. u. BAKER J.M.; Proc. Phys. Soc. A74, 249 (1959)
- 61 ABRAGAM A.; "The Principles of Nuclear Magnetism", Oxford (1961)
- BAKER J.M. u. RUBINS R.S.; Proc. Phys. Soc. 78, (1961)
- 63 COMPTON A.H. u. ALLISON S.K.; "X-Rays in Theory and Experiment", Toronto u. a., 14.Ed (1963)
- SOLOMON R. u. MUELLER L.; Appl. Phys. Letters 3, 135 (1963)
- 64 FUMI F.G. u. TOSI M.P.; J. Phys. Chem. Solids 25, 31 (1964)
- MANSMANN M.; Z. anorg. allg. Chem. 331, 98 (1964)
- YEN W.M., SCOTT W.C. u. SCHAWLOW A.L.; Phys. Rev. 136, A271, (1964)
- 65 CASPERS H.H., RAST H.E. u. BUCHANAN R.A.; J. Chem. Phys. 42, 3214 (1965)
- LEE K. u. SHER A.; Phys. Rev. Letters 14, 1027 (1965)
- MANSMANN M.; Z. Kristallographie 122, 375 (1965)
- 66 FRANT M.S. u. ROSS J.W.; Science[2] 154, 1553 (1966)
- GOLDMANN M. u. SHEN L.; Phys. Rev. 144, 321 (1966)
- DE RANGO C., TSOUCARIS G. u. ZELWER CH.; Compt. Rend. C 263, 64 (1966)

- SHER A., SOLOMON L., LEE K. u. MUELLER M.W.; Phys. Rev. 144, 593 (1966)
- ZALKIN A., TEMPLETON D.H. u. HOPKINS D.E.; Inorg. Chem 5, 1466 (1966)
- 68 SHEN L.; Phys. Rev. 172, 259 (1968)
- 69 FIELDER W.L.; NASA-Report TN D-5505 (1969)
- GRAINGER C.T.; Acta Cryst. A25, 427 (1969)
- LEE K.; Solid State Commun. 7, 367 (1969)
- SHANNON R.D. u. PREWITT C.T.; Acta Cryst. B25, 925 (1969)
- WILLIS B.T.M.; Acta Cryst. A25, 277 (1969)
- 70 COPPENS P. u. HAMILTON W.C.; Acta Cryst. A26, 71 (1970)
- 72 BRITTON D.; Acta Cryst. A28, 296 (1972)
- WITTINGHAM, M.S. u. HUGGINS R.A. in "Solid State Chemistry", Roth S. u. Schneider S.J. Hrsg., Nat. Bureau of Standards Special Pub. No.364, p139 (1972)
- 73 CLAYTON F.R., MAMANTOV G. u. MANNING D.L.; High. Temp. Sci. 5, 358 (1973)
- FLYGARE W.H. u. HUGGINS R.A.; J. Phys. Chem. Solids 34, 1199 (1973)
- 74 BECKER P.J. u. COPPENS P.; Acta Cryst. A30, 129 (1974)
- DONNAY G. u. DONNAY J.D.H.; Can. Mineral. 12, 422 (1974)
- HAMILTON W.C. in "Int. Tables for X-Ray Crystallography", Vol.IX, Birmingham (1974)
- HAWTHORNE F.C.; Acta Cryst. A30, 603 (1974)
- JOHNSON C.K. u. LEVY H.A. in "Int. Tables for X-Ray Crystallography", Vol.IX, Birmingham (1974)
- 75 BECKER P.J. u. COPPENS P.; Acta Cryst. A31, 417 (1975)
- 76 CATTI M. u. FERRARIS G.; Acta Cryst. A32, 799 (1976)
- CHEETHAM A.K., FENDER B.E.F., FUESS H. u. WRIGHT A.F.; Acta Cryst. B32, 94 (1976)
- GMELIN Handbuch der Anorganischen Chemie, Seltenerdelemente, Teil C3, 8.Ausg., Berlin u. a. (1976)
- SHER A., FALES C.L. u. STUBBLEFIELD J.F.; Appl. Phys. Lett. 28, 676 (1976)
- SOBOLEV B.P., FEDOROV P.P., SHTEYNBERG D.B., SINITSYNAUD B.V. u. SHAKKALAMIAN G.S.; J. Solid State Chem. 17, 201 (1976)a
- SOBOLEV B.P., FEDOROV P.P., SEIRANIAN K.B. u. TKACHENKO N.L.; J. Solid State Chem. 17, 201 (1976)b
- 77 TAKAHASHI T., IWAHARA H. u. ISHIKAWA T.; J. Electrochem. Soc. 124, 280 (1977)

- 78 REAU J.M. u. PORTIER J. in "Solid Electrolytes", Hagenmuller P. u. van Gool L.W. Hrsg., Academic Press (1978)
- WAPENAAR K.E.D. u. SCHOONMAN J.; J. Solid State Chem. 25, 31 (1978)
- 79 CHADWICK A.V., HOPE D.S., JAROSZKIEWICZ G. u. STRANGE J.H. in "Fast Ion Transport in Solids", Vashista P., Murdy J.N. u. Shenoy G.K. Hrsg., Amsterdam (1979)
- SHER A., MILLER W.E., TSUOY Y.H., MORIARTY J.A., CROUCH R.K. u. SEIBER B.A.; Appl. Phys. Letters 34, 799 (1979)
- 80 JAROSZKIEWICZ G.A. u. STRANGE J.H.; J. Physique 7, C6 246 (1980)
- SCHOONMAN J., OVERSLUIZEN G. u. WAPENAAR K.E.D.; Solid State Ionics 1, 211 (1980)
- 81 CASE F.C. u. MAHENDROO P.P.; J. Phys. Chem. Solids 42, 385 (1981)
- HEGER G., MASSING S., GUTH H., REIMERS W. u. PAULUS H.; Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Angewandte Kernphysik, Rundschreiben Nr. KfK 3212, August 1981
- PERENTHALER E., SCHULZ H. u. BEYELER H.U.; Acta Cryst. B37, 1017 (1981)
- SHAFFER M.W., CHANDRASHEKHAR G.V. u. FIPAT R.A.; Solid State Ionics 5, 633 (1981)
- 82 IGEL J.R., WINTERSGILL M.C., FONTANELLA J.J., CHADWICK A.V., ANDEEN C.G. u. BEAN V.E.; J. Phys. C: Solid State Phys. 15, 7215 (1982)
- JAMESON G.B.; Acta Cryst. A38, 817 (1982)
- REES D.C.; Acta Cryst. A38, 201 (1982)
- SCHULZ H.; Ann. Rev. Mater. Sci. 12, 351 (1982)
- SCHULZ H., PERENTHALER E. u. ZUCKER U.H.; Acta Cryst. A38, 729 (1982)
- ZUCKER U.H. u. SCHULZ H.; Acta Cryst. A38, 563 (1982)a
- ZUCKER U.H. u. SCHULZ H.; Acta Cryst. A38, 568 (1982)b
- 83 AALDERS A.F., POLMAN A., ARTS A.F.M. u. DE WIJN H.W.; Solid State Ionics 9/10, 539 (1983)
- GREGSON D., CATLOW C.R.A., CHADWICK A.V., LANDER G.H., CORMACK A.N. u. FENDER B.E.F.; Acta Cryst. B39, 687 (1983)
- KUHS W.F.; Acta Cryst. A39, 148 (1983)
- ROOS A., AALDERS A.F., SCHOONMAN J., ARTS A.F.M. u. DE WIJN H.W.; Solid State Ionics 9/19, 571 (1983)
- ZUCKER U.H., PERENTHALER E., KUHS W.F., BACHMANN R. u. SCHULZ H.; J. Appl. Cryst. 16, 358 (1983)

- 84 BACHMANN R. u. SCHULZ H.; Acta Cryst. A40, 668 (1984)
 GMELIN Handbook of Inorganic Chemistry, Rare Earth Elements, 39/a7, 8. Ausg., Berlin u. a. (1984)
 HEGER G., KUHS W.F. u. MASSING S.; Rev. Phys. Appl. 19, 735 (1984)
 KUHS W.F.; Acta Cryst. A40, 133 (1984)
 LE PAGE Y., DONNAY J.D.H. u. DONNAY G.; Acta Cryst. A40, 679 (1984)
 ROOS A., VAN DE POL F.C.M., KEIM R. u. SCHOONMAN J.; Solid State Ionics 13, 191 (1984)
- 85 BRACH I. u. SCHULZ H.; Solid State Ionics 15, 135 (1985)
 JAROSZKIEWICZ G.A. u. STRANGE J.H.; J. Phys. C: Solid State Phys. 18, 2331 (1985)
 MAXIMOV B. u. SCHULZ H.; Acta Cryst. B41, 88 (1985)
 RHANDOUR A., REAU J.M., MATAR S.F., TIAN S.B. u. HAGEN-MULLER P.; Mat. Res. Bull. 20, 1309 (1985)
 ROTH G.; Dissertation an der Wilhelms Univ. Münster (1985)
 ZALKIN A. u. TEMPLETON D.H.; Acta Cryst. B41, 91 (1985)
- 86 BOURRET A., HINZE E. u. HOCHHEIMER H.D.; Phys. Chem. Minerals 13, 206 (1986)
 FUNKE K.; Solid State Ionics 18/19, 183 (1986)
 REAU J.M. in "Materials for Solid State Batteries", Singapur (1986)

A1 Programmstruktur

A1.1. Allgemeines

Ein Verfeinerungsprogramm ist typischerweise nach dem Schema des Flußdiagrammes a1.1 auf Seite 137 aufgebaut. In diesem Diagramm ist nur der Block 1.2 spezifisch für die Zwillingsverfeinerung. Die wesentlichen Modifikationen sind in der Schleife über die Reflexe enthalten, beziehungsweise in Block 1.5 des Diagrammes a1.1.

Im Flußdiagramm a1.2 auf Seite 138 ist Block 1.5. - die Verarbeitung der eingelesenen Daten - weiter aufgeschlüsselt. Ignoriert man die eingeklammerten Teile, dann beschreibt das Diagramm die Verfeinerung mit Einkristalldaten. In den Blöcken 2.4 bis 2.6 dieses Flußdiagrammes werden die ausschließlich modellabhängigen Größen berechnet. Zur Zwillingsverfeinerung müssen diese Größen als Funktion aller Indices $(HKL)_n$ berechnet werden, die mit den eingelesenen Indices $(HKL)_1$ über die Zwillingsymmetrie verknüpft sind. Die Ergebnisse sind mit den Volumenanteilen α_n der einzelnen Domänen zu wichten und zu summieren. Die entsprechenden Gleichungen sind in Abschnitt 3.4.3 angegeben.

Die einfachste Lösung besteht darin, die Blöcke 2.4 bis 2.6 des Diagrammes a1.2 in eine Programmschleife über die Zwillingsdomänen einzuschließen, wie sie in diesem Diagramm eingetragen ist. Ein Flußdiagramm dieser Art ist auch bei JAMESON (1982) angegeben. Das vorliegende Programm geht bereits insofern darüber hinaus, als Block 2.6 - die Korrektur der sekundären Extinktion - wahlweise auch aus der Programmschleife herausgenommen werden kann. Das ist nötig, wenn die sekundäre Extinktion als Funktion der mittleren Streukraft $I_{(calc)}$ aller Zwillingsdomänen berechnet werden soll.

Ein Programm nach Diagramm a1.2 würde $I_{(calc)}$ und die Ableitungen für jeden Reflex N-mal berechnen - N ist die Zähligkeit des Zwillingsgesetzes. Diese Operationen beanspruchen zusammen mit der Inversion der Matrix den Großteil der Rechenzeit. Das Programm benötigt spürbar weniger Rechenzeit, wenn es Ableitungen, die für aufeinanderfolgende Reflexe identisch sind, nicht mehrmals bilden muß.

In der erweiterten Version des Verfeinerungsprogrammes aus dem System "Prometheus" (ZUCKER u. a. 1983) werden alle Größen $I_{(calc)n}$ usw., die den Einkristalldomänen zuzuordnen sind, gespeichert, bis die Reflexe einer Zwillingsgruppe abgearbeitet sind. Dabei ist unter "Zwillingsgruppe" die Menge der Indextripel $(HKL)_n$ zu verstehen, die durch Anwendung der N Zwillings-Symmetrien auf das zuoberst eingelesene Tripel $(HKL)_1$ entstehen. Für die nachfolgend eingelesenen Reflexe derselben Gruppe brauchen diese Größen nur mehr aus dem Speicher gelesen zu werden. Der Benutzer des Programms muß die Eingabedaten vorher in Zwillingsgruppen sortieren, um Rechenzeit zu sparen.

Die eingelesenen Meßwerte $I_{(obs)}$ und $\sigma(I)$ können in Speicher mit abgelegt werden. Sie stehen geschlossen zur Verfügung, wenn eine Zwillingsgruppe abgearbeitet ist. Das ist nötig, wenn die Daten entzwillingt werden sollen.

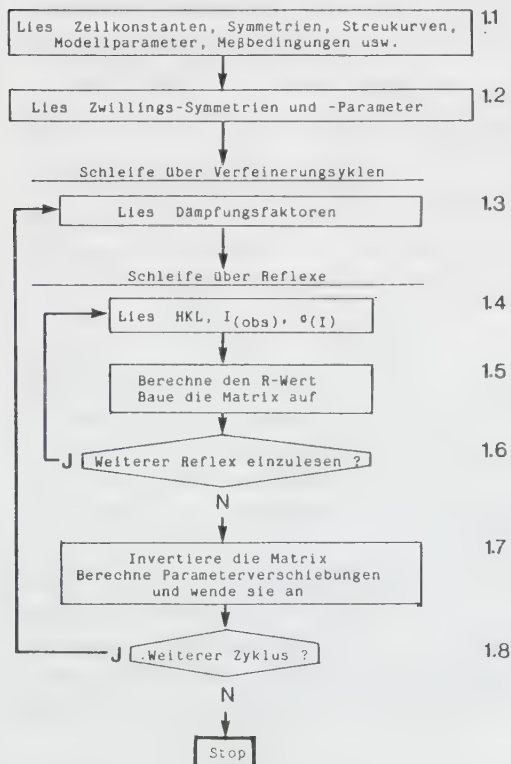


Diagramm a1.1

Struktur
eines
Verfeinerungs-
programmes

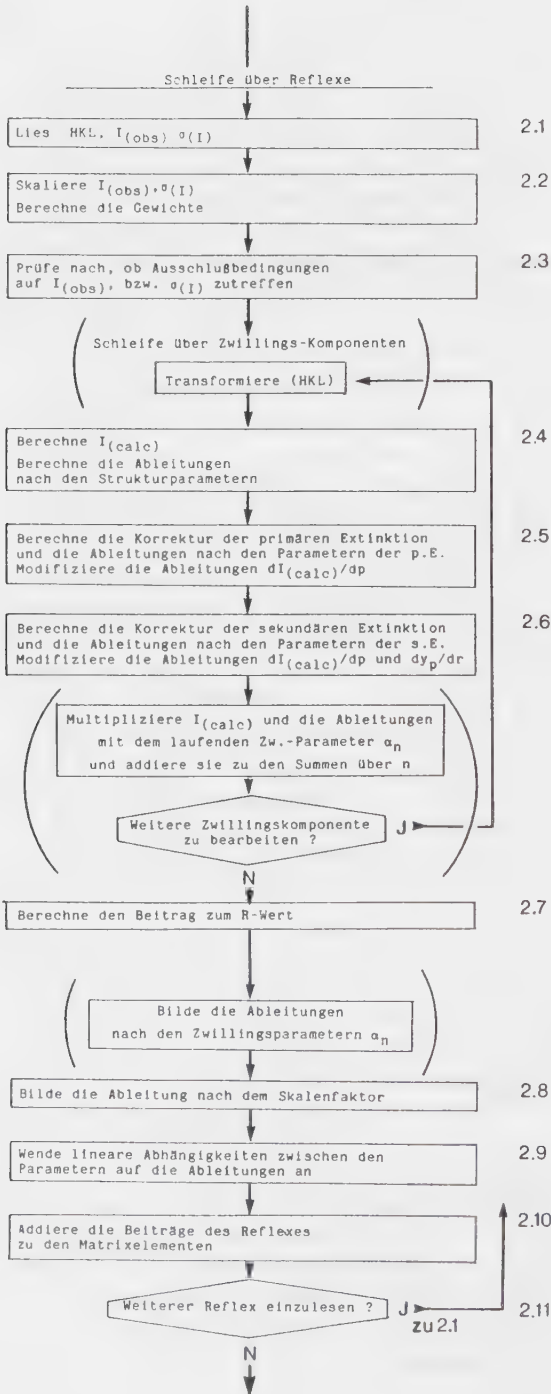


Diagramm a1.2

Verarbeitung eines
eingelesenen Reflexes
zur Verfeinerung

Zur Verfeinerung von
Zwillingsdaten müssen
die eingeklammerten
Teile in ein vorgege-
benes Programm einge-
fügt werden. Das
Diagramm ohne diese
Teile beschreibt die
Verfeinerung von Ein-
kristalldaten.

A1.2 Speicherplätze

In der erweiterten "Prometheus"-Version sind für die Zwillings-Verfeinerung folgende Speicherplätze zusätzlich definiert :

HKLZW(3,N) Indices der Zwillingsgruppe

SPZW(*,N) "Einkristall-Größen" für die Indices $(HKL)_n$

- $I_{(calc)}n$ und die Ableitungen nach den Parametern $(dI_{(calc)}/dp)_n$

- $I_{(obs)}n$ und $\sigma(I)_n$ soweit sie eingelesen wurden. Diese Daten müssen gespeichert werden, wenn sie entzwillingt werden sollen.

- Realteil $A_{(calc)}n$ und Imaginärteil $B_{(calc)}n$ von $F_{(calc)}n$, sowie der Extinktionsfaktor y_n . Diese Größen werden zusammen mit den entzwillingten Daten $F_{(obs)}n$ und $\sigma(F)_n$ auf eine Ausgabe-Einheit zur Berechnung von Fourier-Synthesen geschrieben.

VOLZW(N) Volumenparameter α_n

Der Parameter α_1 in VOLZW(1) gehört zu der Einkristall-orientierung, nach der alle Reflexe indiziert sind. Die Zuordnung der anderen Parameter α_n zu den möglichen Orientierungen erfolgt nach der Reihenfolge, in der die Zwillings-Symmetrien eingegeben wurden. Der Wert des abhängigen Parameters α_N wird vor jedem Zyklus neu berechnet

$$\alpha_N = 1 - \sum (\alpha_n)_{n < N}$$

MOBS(N) Markierungen : Das Indextripel $(HKL)_n$ ist -

- symmetrisch abhängig → MOBS(n)=-1
- symmetrisch unabhängig, aber noch nicht als unabhängig gemessener Reflex eingelesen → MOBS(n)= 0
- symmetrisch unabhängig und als unabhängig gemessener Reflex eingelesen → MOBS(n)= 1

Indices aus hochsymmetrischen Teilsätzen können symmetrisch abhängig sein : Bei LaF_3 sind transformierte Indices (HHL) identisch mit dem Ausgangstripel, Indices (KHO) sind über die Punktgruppensymmetrie mit dem Ausgangstripel (HKO) korreliert.

INX0(N) Platznummern

Enthält eine Zwillingsgruppe symmetrisch abhängige Indices, dann sind "Einkristall-Größen" für die abhängigen Indices $(HKL)_m$ in denselben Spalten des Feldes $SPZW(*,N)$ gespeichert, wie für die unabhängigen Indices $(HKL)_n$. Die Zuordnung ist in $INX0(N)$ festgelegt :

$$HKLZ(*,n) \Leftrightarrow n=INX0(m) \Leftrightarrow SPZW(*,m)$$

Sind alle Indices einer Zwillingsgruppe symmetrisch unabhängig, dann enthält $INX0(N)$ einfach eine Folge natürlicher Zahlen 1,2,3...N.

INX1(N) aktuelle Platznummern

Für verschiedene Reflexe einer Zwillingsgruppe sind die Werte aus einer Spalte m des Feldes $SPZW(*,N)$ verschiedenen Volumenparametern α_n zuzuordnen. Die Zuordnung ist in $INX1(N)$ festgelegt : $VOLZW(n) \Leftrightarrow INX1(n)=m \Leftrightarrow SPZW(*,m)$

Der Vektor $INX1(N)$ ist eine Permutation des Vektors $INX0(N)$.

A.1.3. Zwillingsverfeinerung in System "Prometheus"

Im Verfeinerungsprogramm aus dem System "Prometheus" werden Überlagerte Intensitäten nach dem Flußdiagramme a1.3 auf Seite 143 verarbeitet. Einzelne Teile des Diagrammes sind in Folgenden gesondert erklärt.

zu 3.4

Wenn die Indices eines neu eingelesenen Reflexes (HKL) mit keinem der in $HKLZW$ gespeicherten Indices identisch sind, dann nimmt das Programm an, daß die Eingabe für die bisherige Zwillingsgruppe abgeschlossen ist. Das ist auch dann der Fall, wenn (HKL) zwar über die Punktgruppen-Symmetrie mit einem der gespeicherten $(HKL)_n$ korreliert ist, aber nicht über die Zwillings-Symmetrie mit $(HKL)_1$.

zu 3.5 und 3.6

Alle Eingabewerte $I_{(obs)n}$ und $\sigma(I)$ der bisherigen Zwillingsgruppe sind nun mit den dazugehörigen $(HKL)_n$, $I_{(calc)n}$ usw. im Programm gespeichert. Das Programm enthält eine Routine für Zwillingsgesetze mit $N=2$, die die Intensitäten entzwillingt, und in $F_{(obs)n}$ und $\sigma(F)$ umrechnet. Entsprechende Routinen für $N=3$ usw. können bei Bedarf ohne Weiteres eingefügt werden.

Nur, wenn alle $I_{(obs)n}$ einer Zwillingsgruppe vollständig eingelesen wurden, können die Daten entzwillingt werden. Für den Fall, daß weniger als N Meßwerte gespeichert sind, erkennt das Programm an den Marken im Vektor MOBS, ob die Reflexe aus hochsymmetrischen Teilsätzen stammen. Bei LaF_3 beispielsweise werden die $F_{(obs)}$ und $\sigma(F)$ auch für (HK0)- und (HHL)-Reflexe berechnet und mit auf die Ausgabedatei geschrieben.

zu 3.8

Jedes transformierte $(HKL)_n$ wird mit den vorher berechneten $(HKL)_{k < n}$ verglichen. Die Vergleichs-Schleife ist aufgebaut, wie in Diagramm a1.4, mit dem Unterschied, daß der Zählindex k der innersten Schleife hier nicht bis N läuft, sondern nur bis $(N-1)$. Ist $(HKL)_n$, oder eines seiner Äquivalente in der Punktgruppen-Symmetrie mit $(HKL)_k$ identisch, dann wird $(HKL)_n$ auf dem Speicherplatz MOBS als abhängig markiert. Auf dem Platz INX0(n) wird die Platznummer für das unabhängige $(HKL)_k$ eingetragen :

$$INX0(n) + INX0(k)$$

zu 3.14

Wenn ein Reflex zu einer bereits gespeicherten Zwillingsgruppe gehört, dann muß die Zuordnung der Volumenparameter α_n zu den $I_{(calc)n}$ usw. neu bestimmt werden. Ist die Zwillings-Symmetrie zyklisch, wird also von einer einzigen Operation erzeugt, dann braucht nur die Belegung des Vektors INX0 zyklisch permutiert zu werden, derart, daß der Inhalt von $INX0(k)$ an die erste Stelle rückt, wenn das eingelesene $(HKL)_i$ mit dem gespeicherten $(HKL)_k$ identisch ist :

$$INX1(1) + INX0(k), \quad INX1(2) + INX0(k+1) \quad \text{usw.}$$

Für Merohedrien und Pseudo-Merohedrien mit zwei oder mehr erzeugenden Operationen ist keine einfache Permutationsregel anzugeben. Eine Zwillingsgruppe - wie in Abschnitt A1.1. definiert - wird hier auch nicht mehr auf sich selbst abgebildet, wenn die Zwillings-Symmetrien auf andere Indices aus der Gruppe angewandt werden, als auf die ersten Indices $(HKL)_1$. Das Programm muß auch die Punktgruppen-Symmetrien berücksichtigen, um die Zuordnung neu zu bestimmen. Das wurde nach dem Flußdiagramm.a1.4 programmiert.

Im Fall einer zyklischen Zwillings-Symmetrie braucht von den Punktgruppen-Symmetrien nur die erste, die Identität, angewandt zu werden. Die mittlere Schleife in Diagramm a1.4 wird also nur einmal - für $m=1$ - begonnen, so daß auch hier nicht unvertretbar viele Operationen durchzuführen sind.

Diagramm a1.4

Zu Block 3.14 in Diagramm a1.3 - Umsortieren von Platznummern

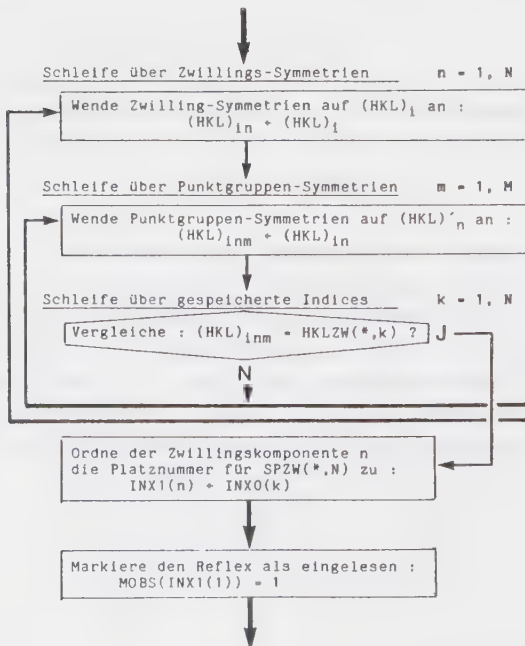


Diagramm a1.3

Flußdiagramm zur Verarbeitung der Überlagerten Intensitäten merohedrisch verzwilligter Kristalle im Verfeinerungsprogramm aus dem System "Prometheus" (ZUCKER u. a. 1983)

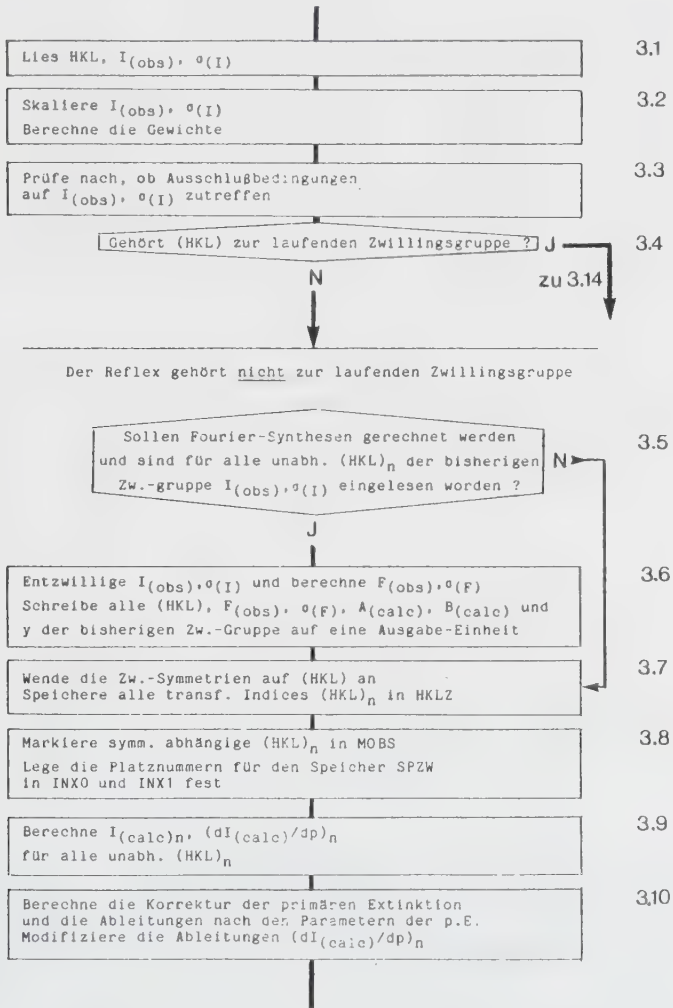
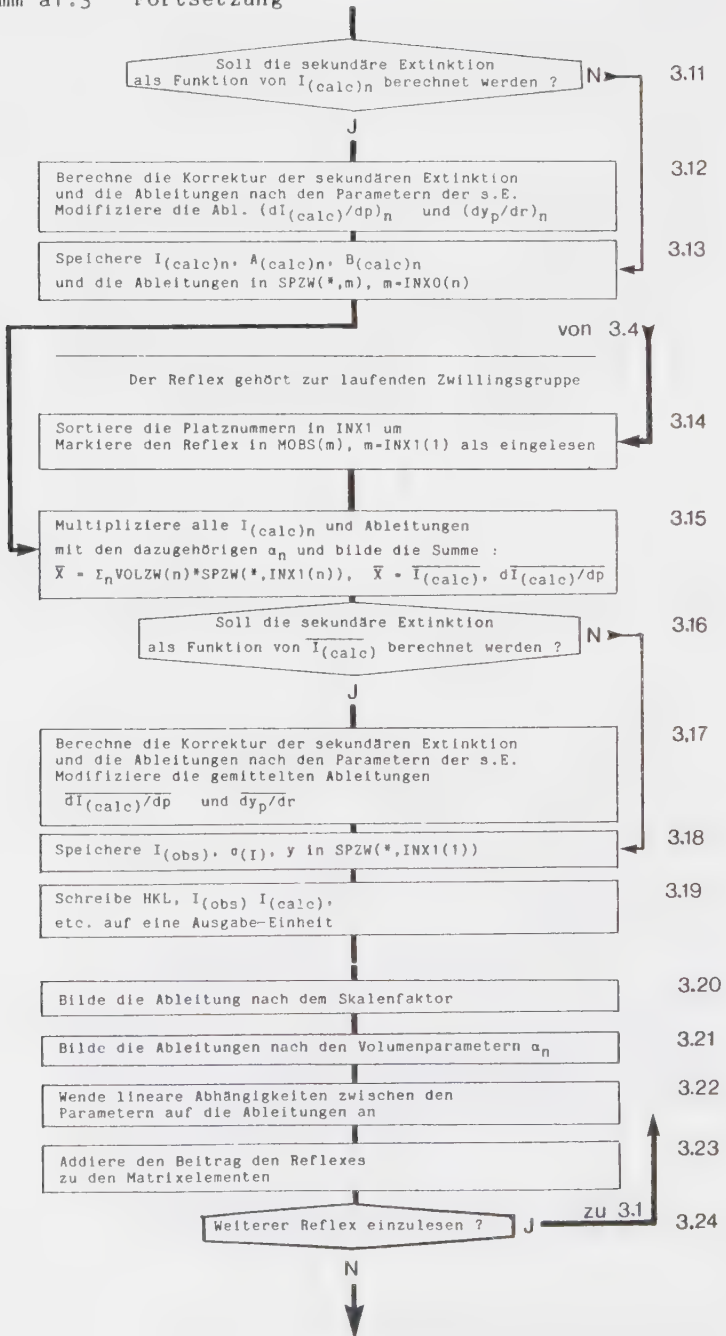


Diagramm a1.3 - Fortsetzung



A2 Testrechnungen

A2.1. Fehlerfreie Testdaten

Wir hatten zu prüfen, ob das Programm richtige Parameterwerte aus Überlagerten Intensitäten rekonstruiert. Dazu berechneten wir Intensitätssätze für unverzwilligte Kristalle, ohne dabei die Programmteile zur Zwillingsverfeinerung zu benutzen. Die Daten wurden dann hexagonal gemittelt und in das Zwillings-Programm eingegeben.

Den Testdaten legten wir Strukturmodelle für LaF_3 mit Parametern bis zur fünften Ordnung zugrunde. Typische Eingabewerte für anharmonische Parameter liegen im Bereich von 10^{-4} bis 10^{-2} für Raumtemperatur, 10^{-3} bis 10^{-1} für 573 K. Diese Werte werden programmintern noch mit 10^{-n} multipliziert, n ist die Ordnung der Parameter. Erst daraus ergeben sich die Koeffizienten der Gram-Charlier Entwicklung. Alle in diesem Abschnitt A2 angegebenen Werte für Koeffizienten und Standardabweichungen beziehen sich auf die Eingabewerte ohne diese Faktoren. Welche Werte im Einzelnen eingegeben werden, spielt zunächst keine Rolle - sie können völlig willkürlich gewählt sein.

Die anharmonischen Temperaturfaktoren wurden vom harmonischen Strukturmodell ausgehend zurückbestimmt. Der Zwillingsparameter α war dabei auf $\alpha=0.5$ festgesetzt. Grundsätzlich alle Parameter bis hinauf zu höchsten neu eingeführten Ordnung wurden gleichzeitig variiert.

Wenn die harmonischen Parameter vorher angepaßt waren, konvergierten die Verfeinerungen höherer Ordnungen schnell. Nach typischerweise drei bis fünf Zyklen waren alle Parameterverschiebungen kleiner als 1% der Standardabweichungen. R-Werte und "Goodness of fit" sanken auf Werte kleiner $0.5 \cdot 10^{-6}$, wenn schließlich alle ungleich 0 vorgegebenen Parameter angepaßt wurden.

Das Programm reproduziert alle Parameterwerte, einschließlich derer, die mit 0 vorgegeben waren. Abweichungen haben Beträge von 10^{-9} bis 10^{-7} , die Standardabweichungen sind von derselben Größenordnung. Das sind Rundungsfehler. Bereits die Testdaten bringen Rundungsfehler in die Rechnung. Der Großteil der Intensitäten wurde mit 5 bis 6 signifikanten Stellen eingegeben, nur die stärksten Intensitäten mit bis zu 8 Stellen.

Die Ergebnisse schwanken nur innerhalb der Rundungsfehler, wenn rechnerisch eine ungleichgewichtige Verzwillingung simuliert wird, und nun auch der Zwillingsparameter α an die Testdaten angepaßt wird.

Die Ergebnisse gehen nahtlos in die einer Einkristallverfeinerung über, wenn unverzwillingte Daten eingegeben werden. Wenn der Zwillingsparameter α auf 1.0 festgesetzt wird, dann sind die Ausgabewerte in jedem Schritt identisch mit denen einer Einkristallverfeinerung. Das gilt für alle Verfeinerungen, die auf diese Weise durchgerechnet wurden - das Strukturmodell oder die Natur der Daten spielen dabei keine Rolle.

A2.2 Testdaten mit Zufallsfehlern

A2.2.1. Verfahren

Um realistische R-Werte und Standardabweichungen zu erhalten, haben wir für weitere Rechnungen Datensätze mit Zufallsfehlern verwendet. Auch diese Datensätze wurden zunächst für den Einkristall berechnet und dann hexagonal gemittelt. Der trigonal und der hexagonal gemittelte Satz wurden parallel verfeinert - mit dem Einkristall- und dem Zwillings-Programm. Die Ausgabewerte beider Verfeinerungen wurden dann mit den Eingabewerten verglichen. In Folgenden ist das Verfahren mit den Ergebnissen an einem Beispiel beschrieben.

Das hier beschriebene Beispiel beruht auf der Verfeinerung der Daten N-22 trig. Der Parametersatz enthält einen Extinktionsparameter, die 19 Lage- und Schwingungsparameter des harmonischen Strukturmodelles und folgende anharmonische Parameter :

für Lanthan : $C_{112} = .00013$ und $D_{2233} = .00012$

für Fluor(1): $C_{111} = -.002$, $C_{222} = .0006$, $C_{122} = .0007$,
 $C_{113} = -.0003$ $C_{133} = -.0002$ und $C_{233} = -.0001$

für Fluor(2): $C_{111} = .0005$ und $C_{113} = -.0004$

für Fluor(3): $C_{112} = -.0003$

In den Verfeinerungen wurden diese Parameter variiert, und zusätzlich alle anderen D_{ijkl} für Lanthan, C_{ijk} für Fluor. Zusammen mit dem Skalenfaktor waren das 46 freie Parameter.

Zunächst wurden mit dem Parametersatz Intensitäten $I_{(calc)}$ für die 652 (HKL) des Datensatzes N-22 trig. berechnet. Diesen Intensitäten wurden Fehler aufaddiert :

$$(a1) \quad I' = I_{(calc)} + \Delta(I) \quad \text{und} \quad \Delta(I) = x \cdot \sigma(I)$$

Die x sind Ausgabewerte eines Zufallsgenerators und sind gehorchen einer Gauß'schen Wahrscheinlichkeitsverteilung :

$$(a2) \quad p(x) = (2\pi)^{-1/2} \cdot \exp(-x^2/2)$$

Die Standardabweichungen $\sigma(I)$ wurden aus Potenzen der Intensitäten berechnet :

$$(a3) \quad \sigma(I) = f \cdot I^p$$

Der Exponent p dient als Parameter, mit dem sich die Verteilung der Fehler in Datensatz regulieren läßt. Mit dem Wert $p=1.0$ wird simuliert, daß alle Reflexe solange gemessen wurden, bis eine bestimmte Impulsrate N erreicht war. Der Fehler $\sigma(I)$ nach Gleichung (a3) entspricht dann einem statistischem Fehler $N^{1/2}$, der für alle Reflexe relativ gleich hoch ist.

Wenn für alle Reflexe die gleiche Meßzeit verwandt wurde, dann sind die Zählraten N den Intensitäten I proportional. Gleichung (a3) ergibt die Fehler $N^{1/2}$ der Zählstatistik, wenn der Exponent mit dem Wert $p=0.5$ eingesetzt wird.

Man kann den Wert p für einen gegebenen Datensatz abschätzen, indem man Gleichung (a3) logarithmiert und als lineare Gleichung an die Wertepaare $\ln(I)$, $\ln(\sigma(I))$ anpaßt. Für die Datensätze R-22 trig., N-22 trig. und N-300 trig. ergeben sich die Exponenten zu $p=0.18(1)$, $p=0.38(1)$ und $p=0.27(1)$. Die Werte sind kleiner als 0.5. Für die starken Reflexe werden demnach noch kleinere Standardabweichungen $\sigma(I)$ angegeben, als es der Gleichung $\sigma(I) \sim I^{0.5}$ entspräche. Das kann dadurch bedingt sein, daß die Fehler aus der Untergrundkorrektur für die starken Reflexe relativ niedriger sind, als für die schwachen Reflexe.

Gleichung (a3) beschreibt allerdings nur grob, wie die Standardabweichungen $\sigma(I)$ tatsächlich verteilt sind. Wird der Exponent p mit den gegebenen Werten eingesetzt, dann bekommen die starken und die schwachen Reflexe zu kleine Fehler zugewiesen, die mittelstarken Reflexe zu große Fehler. Die Ergebnisse eines Programmtestes sind aber leichter zu beurteilen, wenn die Gewichte nach einem einfachen Schema in Datensatz verteilt sind. Dafür eignet sich Gleichung (a3) gut.

Über den Proportionalitätsfaktor f in Gleichung (a3) läßt sich einstellen, welchen R-Wert eine Testverfeinerung ergeben sollte.

Sei I_0 : aus der Testverfeinerung berechnete Intensität

n : Zahl der Reflexe

$\Delta'(I)$: Residual $\Delta'(I) = I' - I_0$

Man kann ansetzen : $\Delta'(I) = \Delta(I)$. Die Werte $\Delta'(I)/\sigma(I)$ sind normalverteilt wie die Werte $\Delta(I)/\sigma(I)$ nach Gleichung (a1). Dann gilt :

$$(a4) \quad \Sigma(\Delta'(I)/\sigma(I))^2 \approx n$$

Für den Nenner des gewichteten R-Wertes folgt aus (a3) :

$$(a5) \quad \Sigma(I'/\sigma(I))^2 \approx f^{-2} * \Sigma(I_{\text{calc}})^{(2-2p)}$$

Mit den Gleichungen (a4) und (a5) ergibt sich der R-Wert zu :

$$(a6) \quad R_{(w)} = f * (\Sigma(I_{\text{calc}})^{(2-2p)} / n)^{-1/2}$$

Die Testdaten wurden ungewichtet in die hexagonale Lauesymmetrie gemittelt :

$$(a7) \quad I(HKL) = 0.5 * (I(HKL) + I(KHL))$$

$$\sigma(I(HKL)) = 0.5 * (\sigma(I(HKL))^2 + \sigma(I(KHL))^2)^{1/2}$$

Der Nenner des R-Wertes verändert sich durch die Mittelung nicht. Der Zähler wird nach Gleichung (a4) kleiner. Der R-Wert aus den hexagonal gemittelten Daten sollte gegenüber dem aus den trigonal gemittelten Daten um einen Faktor $(m/n)^{1/2}$ kleiner sein. Dabei ist m die Zahl der Reflexe im hexagonal gemittelten Satz. Das sind in unserem Beispiel 380 gegenüber 652 Reflexen.

Die "Goodness of Fit" - im Folgenden als Gof. abgekürzt - sollte Werte nahe 1 annehmen. Abweichungen davon können über den χ^2 -Test daraufhin geprüft werden, ob sie mit der Annahme verträglich sind, daß die gewichteten Residuals $\Delta'(I)/\sigma(I)$ nach Gleichung (a2) normalverteilt sind.

A2.2.2. R-Werte und Goodness of Fit

Wir haben für das hier besprochene Beispiel insgesamt sechs verschiedene trigonale Testdatensätze erzeugt - mit drei verschiedenen Folgen von Zufallszahlen, und für jede Folge mit den zwei Exponenten $p=0.3$ und $p=0.7$.

Der Faktor f in Gleichung (a3) wurde so gewählt, daß nach Gleichung (a6) ein gewichteter R-Wert von 3% resultieren müßte. Der R-Wert für den hexagonal gemittelten Satz sollte dann bei 2.29% liegen. Die Resultate sind :

	Zufalls- folge Nr.	Einkristalldaten		verzwillingte Daten	
		$R_{(w)}$ (%)	Gof.	$R_{(w)}$ (%)	Gof.
$p=0.3$	1	3.00	1.05	2.29	1.06
	2	3.10	1.07	2.38	1.10
	3	2.96	1.02	2.23	1.03
$p=0.7$	1	2.95	1.03	2.27	1.05
	2	2.84	1.07	2.17	1.10
	3	2.82	1.02	2.10	1.02

Die Ergebnisse entsprechen qualitativ den Erwartungen. Die Gof.-Werte sind etwas hoch. Für die Verfeinerung der trigonalen Einkristalldaten mit (652-46) Freiheitsgraden ergibt sich aus der χ^2 -Verteilung die Wahrscheinlichkeit für einen Wert von 1.02 noch zu 20%, für einen Wert von 1.07 jedoch nur mehr zu 0.5%.

Die Verfeinerung der verzwilligten Daten ergibt generell etwas höhere Gof.-Werte. Die Zahl der Freiheitsgrade ist hier kleiner - (380-46), so daß die Wahrscheinlichkeiten etwa dieselben bleiben. Die Zwillingsverfeinerung ist also nicht für die hohen Werte verantwortlich. Im Übrigen sind die Abweichungen aus dem erwarteten Bereich klein. Sofern sie nicht ohnehin nur durch den Zufallsgenerator bedingt sind, dürften sie in jedem praktischen Fall ohne Bedeutung sein.

A2.2.3 Standardabweichungen

Weiterhin interessiert uns, ob die Verfeinerungen sinnvolle Standardabweichungen $\sigma_{(p)}$ für die Parameter ergeben. Wir kennen die Eingabewerte für die fehlerfreien Daten und können die Abweichungen $\Delta_{(p)}$ bestimmen, mit denen die Parameter aus den fehlerbehafteten Daten zurückbestimmt wurden. Wenn die $\Delta_{(p)}$ gaußverteilt sind, mit den $\sigma_{(p)}$ als Standardabweichungen, dann müßten die mittleren quadratischen Abweichungen $(\Delta_{(p)}/\sigma_{(p)})^2$ einer χ^2 -Verteilung gehorchen. Insbesondere hätte auch hier zu gelten: $(\Delta_{(p)}/\sigma_{(p)})^2 = 1$

Der χ^2 -Test ist hier nur insofern nicht ohne Weiteres anzuwenden, als die Fehler $\Delta_{(p)}$ statistisch nicht unabhängig voneinander sind. Aber auch ohne daß die Korrelationen berücksichtigt werden, zeigen die Mittelwerte $(\Delta_{(p)}/\sigma_{(p)})^2$, daß die Fehler $\Delta_{(p)}$ nicht systematisch außerhalb der Bereiche liegen, die durch die Standardabweichungen $\sigma_{(p)}$ eingegrenzt werden.

Wir betrachten die Mittelwerte $(\Delta_{(p)}/\sigma_{(p)})^2$ für die anharmonischen Parameter - Werte für die gesamten Parametersätze weichen nicht systematisch davon ab. Für die insgesamt 25 anharmonischen Parameter aus den Testverfeinerungen ergibt sich :

p=	0.3			0.7		
Zufallsfolge Nr :	1	2	3	1	2	3
	Mittelwerte $(\Delta_{(p)}/\sigma_{(p)})^2$					
Einkristalldaten :	1.16	.83	1.11	1.39	.83	.78
Verzwilligte Daten :	1.75	.85	.76	1.61	.88	1.33

In keinem Fall weichen die Parameter systematisch so von den wahren Werten ab, daß die gleichzeitig ausgegebenen Standardabweichungen falsch interpretiert werden könnten. Die größten Abweichungen ergibt die Verfeinerung des hexagonal gemittelten Datensatzes, $p=0.3$, Zufallsfolge Nr.1. Das mittlere lineare Verhältnis $\Delta_{(p)}/\sigma_{(p)}$ für die anharmonischen Parameter beträgt hier 1.09. Der Erwartungswert für gaußverteilte Größen liegt bei $(2/\pi)^{1/2}=0.80$ - also nicht entscheidend darunter.

Für einzelne Parameter sind Signifikanzgrenzen ohnehin nur mehr oder weniger willkürlich im Bereich von $1 \cdot \sigma_{(p)}$ festzulegen. Im Zweifelsfall wird man immer auch nach physikalischen, also nicht-statistischen Kriterien beurteilen, wie zuverlässig die verfeinerten Parameterwerte sind.

Um zu beurteilen, inwieweit durch die Überlagerung der Intensitäten Information verlorengeht, betrachten wir am einfachsten die Standardabweichungen $\sigma_{(p)}$. Wir können davon ausgehen, daß diese die wahren Fehler $\Delta_{(p)}$ hinreichend beschreiben - wenigstens solange die Daten nur statistische Fehler enthalten. Die $\sigma_{(p)}$ aus den hexagonal gemittelten Daten sollten größer sein, als die $\sigma_{(p)}$ aus den trigonal gemittelten Daten, im Durchschnitt um mindestens einen Faktor $(n-p/m-p)^{1/2}$ - p ist die Zahl der variablen Parameter.

Mit diesem Faktor berücksichtigt der Formalismus die verminderte Überbestimmung. Er hat für unser Beispiel den Wert 1.35. Sollten anharmonische Parameter aus Überlagerten Intensitäten grundsätzlich schlechter zu bestimmen sein, dann werden deren Standardabweichungen entsprechend stärker anwachsen. Für die 25 anharmonischen Parameter der Testverfeinerungen ergeben sich Faktoren $\sigma(p)_{\text{hex.}}/\sigma(p)_{\text{trig.}}$ von :

p=0.3 Min. Max. Mittelwert			p=0.7 Min. Max. Mittelwert		
1.0	2.2	1.38	1.2	2.4	1.72

Mit dem Exponenten $p=0.3$ liegt das Gewicht in den Testdaten eher auf den starken Reflexen. Das sind Überwiegend "Hauptstruktur"-Reflexe, die die hexagonale Symmetrie bereits in guter Näherung erfüllen (Abschnitt 4.3.). Es ist folgerichtig, daß die $\sigma(p)$ in diesem Fall durch die Mittelung kaum stärker anwachsen, als es der verminderten Überbestimmung entspricht. Ein Zwillingsdatensatz wird Ergebnisse liefern, die in ihrer Genauigkeit denen aus einer Einkristallverfeinerung ohne Weiteres vergleichbar sind, wenn die jeweils verwendeten Datensätze in Zahl und Genauigkeit der unabhängigen Intensitäten vergleichbar sind.

Die Situation ändert sich etwas, wenn das Gewicht mit $p=0.7$ mehr auf die schwachen Reflexe gelegt wird. Die Verfeinerung "sieht" mehr von der Asymmetrie im Datensatz, und mit der Überlagerung nichtäquivalenter Intensitäten wird durchaus auch spezifische Information herausgemittelt. Aber auch hier ist der Effekt nicht sehr stark.

Die Standardabweichungen reagieren viel deutlicher darauf, wie die Gewichte im Datensatz verteilt sind, als sie auf die Verzwillingung reagieren. Die $\sigma(p)$ der anharmonischen Parameter werden zwei- bis dreimal kleiner, wenn die Fehler $\Delta(I)$ mit $p=0.7$ statt mit $p=0.3$ berechnet werden.

Wenn die Testdaten unter sonst gleichbleibenden Bedingungen für Röntgenstrahlung anstatt für Neutronenstrahlung berechnet werden, dann steigen die Standardabweichung der anharmonischen Parameter um Faktoren von 1 bis 1.5 für Lanthan, um Faktoren von 5 bis 6 für Fluor.

A2.2.4. Pdf's aus Testverfeinerungen

Inwieweit hängt es von statistischen Schwankungen ab, wie die Pdf's physikalisch gedeutet werden? Gleichbedeutend ist die Frage, ob die rückbestimmten Pdf's eindeutig wiedergeben, in welche Richtungen das betrachtete Ion bevorzugt schwingt, beziehungsweise wo dessen Kerndichte besonders steil abfällt.

Für die Verfeinerung der Daten N-22 trig. entscheiden wir das an der Testserie mit $p=0.3$. Die Standardabweichungen $\sigma(p)$ aus diesem Test umfassen den Bereich, in dem auch die $\sigma(p)$ aus den gemessenen Daten liegen. Die Durchschnittswerte für anharmonische Parameter sind:

Test $p=0.3$ Einkristalldaten	$1.2 \cdot 10^{-4}$ für La	$2.5 \cdot 10^{-4}$ für F
Test $p=0.3$ verzw. Daten	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$3.4 \cdot 10^{-4}$
N-22 trig.	$1.5 \cdot 10^{-4}$	$2.6 \cdot 10^{-4}$

In Abbildung a2.1 auf Seite 155 ist für jede Testverfeinerung ein charakteristischer Schnitt durch die Lanthan-Pdf, und einer durch die Fluor(1)-Pdf gezeigt. Die entscheidenden Merkmale des Vorbildes sind stets klar zu erkennen. Keiner dieser Pdf-Schnitte hätte anders interpretiert werden können, als die Vorbilder in den Abbildungen Nr.19a auf Seite 87, bzw. Nr.21b, Seite 88. Insbesondere geben die Pdf's aus den hexagonal gemittelten Daten die Vorbilder nicht erkennbar schlechter wieder, als die Pdf's aus den trigonal gemittelten Daten. Wir haben auch die Verfeinerung der Hochtemperatur-Daten mit ideal Gauß'scher Fehlerstatistik simuliert und erhielten qualitativ ähnliche Ergebnisse.

Abbildung a2.2 auf Seite 156 zeigt Pdf's aus Testverfeinerungen mit Röntgendaten, analog zu Abbildung a2.1. Der Datensatz enthielt die 1210 Reflexe der Daten R-22 trig., die Fehler wurden mit einem Exponenten von $p=0.5$ für einen R-Wert von 3% berechnet. Die mittleren Standardabweichungen $\sigma(p)$ der anharmonischen Parameter ergeben sich zu :

Einkristalldaten :	$0.29 \cdot 10^{-4}$ für La	$5.37 \cdot 10^{-4}$ für F
verzw. Daten :	$0.62 \cdot 10^{-4}$	$8.15 \cdot 10^{-4}$

Aus der Verfeinerung der Daten R-22 trig. mit allen Parametern bis zur 4.ten Ordnung für Lanthan, bis zur 3.ten Ordnung für Fluor erhielten wir :

$0.53 \cdot 10^{-4}$ für La $8.40 \cdot 10^{-4}$ für F

Die Lanthan-Pdf's wurden ähnlicher zurückbestimmt, als bei den Neutronen-Tests. Daß die Ergebnisse aus den gemessenen Daten N-22 trig. und R-22 trig. voneinander abweichen, beruht also sicher nicht auf statistischen Fehlern - das sagten ja bereits deutlich genug die Standardabweichungen der Lanthan-Parameter aus den Daten R-22 trig.

Bezüglich der Fluor-Pdf's reproduziert der Test die Erfahrungen, die wir mit den Daten R-22 trig. gemacht haben. Die Merkmale der Fluor(2)- und Fluor(3)-Pdf's werden nicht mehr richtig wiedergegeben, qualitative Merkmale der Fluor(1)-Pdf durchaus noch. Aber auch deren Erscheinungsbild ist bereits starken Schwankungen unterworfen. Für die 1:1 Verzwilligung scheint es bereits von der Zufallsfolge abzuhängen, ob das Resultat noch interpretierbar ist - siehe Abbildung a2.2.a. Man müßte allerdings eine größere Zahl von Testrechnungen auswerten, wollte man hier repräsentative Aussagen machen.

Die Daten R-22 trig. ergaben ein physikalisch vernünftiges Resultat für Fluor(1) - siehe in Abschnitt 10.2., Seite 123f. Dieses Resultat ist zusätzlich noch durch den Vergleich mit der Neutronen-Pdf abgesichert. Im Hinblick auf die Test-Ergebnisse scheint das Ergebnis aus den Daten R-22 trig. die Grenze dessen zu repräsentieren, was unter den gegebenen Umständen über die anharmonischen Schwingungen der Fluorionen überhaupt aus Röntgendaten herauszubekommen ist.

Abbildung a2.1. a

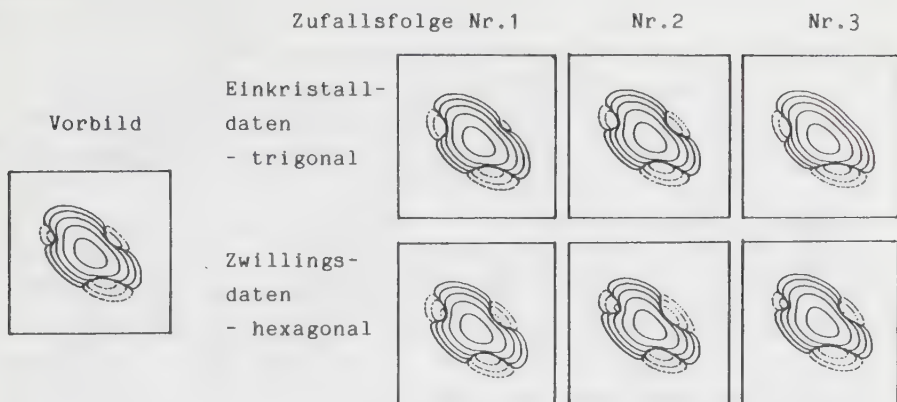


Abbildung a2.1. b



Abbildung a2.1.

Pdf's aus Testverfeinerungen - Neutronendaten

Vergleich zwischen Pdf's aus trigonal gemittelten Einkristalldaten und "verzwillingten", also hexagonal gemittelten Daten

Abb.a2.1.a : $F(1)$ -Pdf's in einem Schnitt wie in Abb.19a, S.87

Abb.a2.1.b : La-Pdf's in einem Schnitt wie in Abb.21b, S.88

Die Testdaten wurden berechnet, wie auf Seite 147ff beschrieben : 652 Neutronendaten, $R_w = 3\%$, $p = 0.3$ in Gl.(a3), drei verschiedene Folgen von Zufallszahlen nach Gl.(a2).

Abbildung a2.2. a

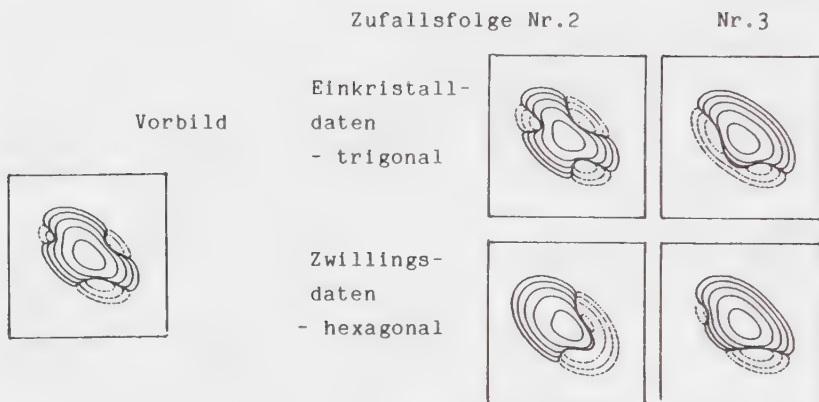


Abbildung a2.2. b

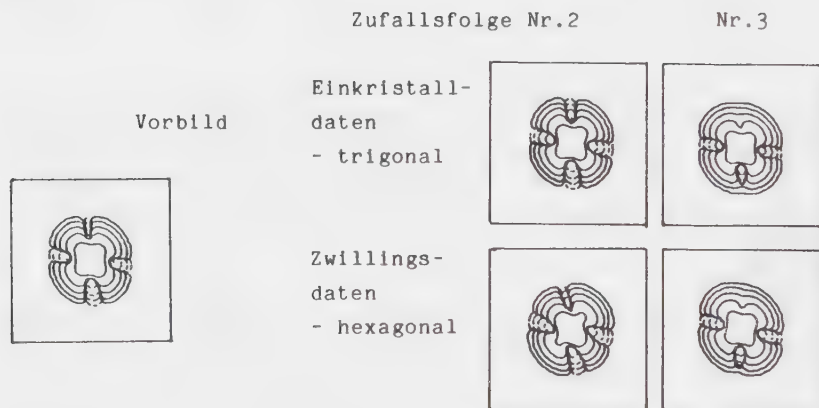


Abbildung a2.2.

Pdf's aus Testverfeinerungen - Röntgendaten

Vergleich zwischen Pdf's aus trigonal gemittelten Einkristalldaten und "verzwillingten", also hexagonal gemittelten Daten.

Abb.a2.2.a : F(1)-Pdf's in einem Schnitt wie in Abb.19a, S.87

Abb.a2.2.b : La-Pdf's in einem Schnitt wie in Abb.21b, S.88

Die Testdaten wurden berechnet, wie auf Seite 154 beschrieben : 1210 Röntgendaten, $R_w = 3\%$, $p = 0.5$ in Gl.(a3), zwei verschiedene Folgen von Zufallszahlen nach Gl.(a2).

A3 Parameter für Laf₃

Die Werte ergaben sich aus gleichzeitiger Verfeinerung aller Parameter eines Parametersatzes. Sind an Stelle eines Wertes drei Querstriche "---" angegeben, dann war der entsprechende Parameter vorher als "nicht signifikant" bestimmt worden.

Koordinaten sind wie in Tabelle 6, Seite 51 als Abweichungen von den Positionen der idealisierten Struktur gegeben. Man erhält die Abweichungen in Einheiten der Gitterkonstanten, wenn man die Tabellenwerte mit 10^{-5} zu multipliziert. Die Koordinaten nach MAXIMOV u. SCHULZ (1985) und ZALKIN u. TEMPLETON (1985) ergeben sich aus den Tabellenwerten, wenn 0.66667, bzw. 66667 zu X-La addiert wird, 33333 zu X-F(1), 0 zu Y-F(1) und zu Z-F(1) und schließlich 25000 zu Z-F(2).

Man erhält die harmonischen Temperaturfaktoren U_{ij} in der Einheit $\text{\AA}^2$, wenn man die Tabellenwerte mit 10^{-5} multipliziert. Der Temperaturfaktor TF, bzw. dessen harmonischer Teil berechnet sich dann nach der Gleichung :

$$TF = \exp \{ -2\pi^2 [H^2(a^*)^2 U_{11} + \dots + 2Hka^*b^* U_{12} + \dots] \}$$

Werte C_{ijk} für anharmonische Parameter dritter Ordnung sind mit 10^{-8} zu multiplizieren, damit sich die Koeffizienten der Gram Charlier Entwicklung ergeben, die der vierten Ordnung D_{ijkl} mit 10^{-9} .

Die Werte wurden aus folgenden Verfeinerungen erhalten :

Tabelle a3.1. Datensatz N-22 trig.

- Spalte 1 : sign. Par. bis zur 3.ten Ordnung
- Spalte 2 : sign. Par. bis zur 4.ten Ordnung

Tabelle a3.2. Datensatz R-22 trig.

- Spalte 1 : alle Par. - bis zur 4.ten Ordnung für Lanthan,
 bis zur 3.ten Ordnung für Fluor
- Spalte 2 : sign. Par. - bis zur 4.ten Ordnung für Lanthan,
 bis zur 3.ten Ordnung für Fluor
- Spalte 3 : sign. Par. bis zur 4.ten Ordnung

Tabelle a3.3. Datensatz R-520B trig.

- Spalte 1 : sign. Par. - bis zur 3.ten Ordnung für Fluor

Tabelle a3.4. Datensatz N-700B hex.

- Spalte 1 : sign. Par. bis zur 3.ten Ordnung

Tab.a3.1 N-22 trig.

Tab.a3.2 R-22 trig.

	1	2	1	2	3
R(w)	3.28%	3.11%	2.90%	2.91%	2.89%
GoF.	1.56	1.49	1.45	1.45	1.45
g(ext)	2177(63)	2196(64)	6584(128)	6631(119)	6583(118)
α	.5171(15)	.5171(14)	.6334(24)	.6335(24)	.6334(24)
La Z	-679(10)	-697 (4)	-700 (4)	-696 (2)	-696 (2)
U11	506 (8)	519 (9)	778(15)	786(14)	785(14)
U22	537(10)	558(12)	789(16)	794(15)	790(16)
U33	466 (8)	498(11)	735(13)	740(12)	737(12)
U23	58 (7)	48 (8)	50(16)	47(13)	65(10)
C111	28(20)	---	-9 (7)	---	---
C112	20(11)	13 (8)	-4 (4)	---	---
C113	---	---	5 (7)	---	---
C133	18 (9)	---	1 (3)	---	---
D1111	---	---	24 (8)	29 (7)	30 (7)
D2222	---	---	26(19)	27(19)	25(10)
D3333	---	---	28 (3)	29 (3)	28 (3)
D1112	---	---	9 (5)	10 (4)	11 (4)
D1113	---	---	-6 (5)	-6 (5)	---
D1133	---	---	7 (2)	8 (2)	8 (2)
D2223	---	---	-14 (9)	-16 (9)	-10 (8)
D2233	---	12 (6)	11 (2)	12 (2)	11 (2)
D2333	---	---	-1 (6)	---	---
F(1) X	3179(10)	3172(10)	3166(35)	3169(27)	3177(27)
Y	5330(12)	5322(12)	5355(38)	5339(23)	5348(23)
Z	8115 (6)	8114 (5)	8163(33)	8159(18)	8155(18)
U11	2308(19)	2391(25)	2574(77)	2558(74)	2511(75)
U22	1498(13)	1590(34)	1712(50)	1694(48)	1653(49)
U33	834(10)	976(34)	1085(41)	1076(39)	1209(97)
U12	1311(12)	1383(22)	1438(59)	1424(47)	1447(53)
U13	-148(16)	-134(27)	-236(53)	-256(48)	-209(48)
U23	-219(12)	-212(12)	-314(42)	-329(35)	-374(51)
C111	-218(25)	-233(25)	-296(138)	-178 (76)	-165 (72)
C222	63(36)	51(37)	148(144)	---	---
C333	---	---	23 (46)	---	---
C112	---	---	-25(107)	---	---
C122	71(16)	64(17)	91(110)	---	---
C113	-26(18)	-31(18)	-68 (90)	---	---
C133	-18(11)	-25(12)	-23 (47)	---	---
C223	-20(12)	-17(13)	7 (52)	---	---
C233	-14(11)	-33(13)	33 (35)	---	---
C123	---	---	-6 (52)	---	---
D1111	---	---	---	---	---
D2222	---	106(37)	---	---	---
D3333	---	47(16)	---	---	58 (42)
D1112	---	---	---	---	---
D1113	---	16(14)	---	---	---
D1122	---	28(12)	---	---	-23 (15)
D1123	---	---	---	---	---
D1133	---	52(11)	---	---	---
D1222	---	66(21)	---	---	---
D1223	---	---	---	---	---
D1233	---	24 (8)	---	---	---
D1333	---	---	---	---	---
D2223	---	---	---	---	-35 (26)
D2233	---	27 (8)	---	---	---
D2333	---	---	---	---	---
F(2) Z	-6367(14)	-6358(16)	-6338(54)	-6339(53)	-6344(48)
U11	705(10)	762(29)	1071 (43)	1072 (42)	1279(107)
U33	1997(22)	1993(23)	2006 (86)	2014 (84)	2039(116)
C111	47(18)	56(19)	-50 (89)	---	---
C333	---	---	-153(106)	-150(105)	---
C112	---	---	6 (87)	---	---
C113	-40(18)	-51(19)	138 (57)	138 (56)	136 (63)
D1111	---	45(27)	---	---	172(102)
D3333	---	---	---	---	---
D1113	---	-25(10)	---	---	---
D1123	---	---	---	---	---
D1133	---	---	---	---	36 (33)
F(3)U11	752(16)	747(17)	998 (59)	1002 57)	1211(137)
U33	4211(54)	4496(173)	5143(235)	5094(226)	4300(300)
C112	-32(27)	-36(26)	89(100)	---	---
D1111	---	---	---	---	---
D3333	---	326(159)	---	---	174(128)
D1113	---	-30(22)	---	---	-779(230)
D1133	---	-36(21)	---	---	---

	Tab. a3.3. R-520B trig.	Tab. a3.4. N-700B hex.
R(w) Gof.	6.89% 5.53	5.92% 0.95
g(ext) α	814(54) 829(17)	--- 1/2 fix
La Z	-448 (10)	-947 (117)
U11	1640 (32)	1918 (138)
U22	1615 (40)	2247 (249)
U33	1237 (32)	1959 (59)
U23	153 (26)	---
C111	---	-1311 (408)
C112	---	-477 (275)
C113	---	---
C133	---	---
F(1) X	2584 (160)	2225 (152)
Y	4504 (143)	4467 (78)
Z	7976 (145)	7987 (27)
U11	6977 (516)	9577 (448)
U22	4118 (415)	6820 (427)
U33	1409 (219)	3186 (87)
U12	3595 (375)	6063 (465)
U13	---	-1079 (298)
U23	---	-929 (153)
C111	-2518 (829)	-885 (829)
C222	-2078 (606)	---
C333	-408 (320)	---
C112	---	---
C122	---	---
C113	-447 (368)	---
C133	---	---
C223	---	-492 (282)
C233	---	---
C123	---	---
F(2) Z	-5784 (222)	-4931 (111)
U11	2114 (223)	2738 (225)
U33	4229 (443)	7354 (385)
C111	---	---
C333	---	---
C112	1452 (605)	---
C113	565 (445)	---
F(3)U11	1990 (366)	1796 (379)
U33	11999(1833)	20351(2378)
C112	1687 (942)	-686 (681)

A4 Bestimmung des Extinktionsparameters aus Kontrollintensitäten

Es gelte : $I_{\text{obs}} = I_{\text{kin}} * y$ (a4.1.)

I_{kin} ist die kinematische Intensität $|F|^2$, y ist der Extinktionsfaktor. Nach dem Modell von BECKER u. COPPENS (1974) berechnet sich y zu :

$$y = \left\{ 1 + c*x + (a*x^2)/(1+b*x) \right\}^{-1/2} \quad (\text{a4.2.})$$

Darin sind a und b Funktionen nur von θ :

$$a(\theta) = 0.025 + 0.285*\cos 2\theta \quad (\text{a4.3.})$$

$$b(\theta) = 0.15 - 0.2*(0.75 - \cos 2\theta)^2$$

c ist eine Konstante, die für das Modell der sekundären Extinktion vom Typ I mit der Beschreibung der Mosaikverteilung durch eine Lorentzfunktion den Wert 2 hat. Für x gilt :

$$x = 1/V^2 * \lambda^3 * 1/\sin 2\theta * (I_{\text{kin}} * \bar{T} * g) \quad (\text{a4.4.})$$

Darin ist V das Zellvolumen, $\bar{T}$ die absorptionsgewichtete mittlere Weglänge der Strahlung im Kristall und g der Extinktionsparameter.

Seien nun die Intensitäten I_{obs1} und I_{obs2} zweier verschieden starker Reflexe bekannt. Ferner sei :

$$V_{\text{obs}} = I_{\text{obs1}}/I_{\text{obs2}} \quad (\text{a4.5.})$$

$$V_{\text{kin}} = I_{\text{kin1}}/I_{\text{kin2}} \quad (\text{a4.6.})$$

$$Y = y_1/y_2 = V_{\text{obs}}/V_{\text{kin}} \quad (\text{a4.7.})$$

$$X = x_1/x_2 = (\sin 2\theta_2/\sin 2\theta_1) * V_{\text{kin}} \quad (\text{a4.8.})$$

Nach Gleichung (a4.2.) kann man das Verhältnis Y der beiden Extinktionsfaktoren als Funktion der beiden Parameter x_1 und x_2 ausdrücken. Setzt man diesen Ausdruck in Gleichung (a4.7.) ein und substituiert x_2 nach Gleichung (a4.8.) ($x_2 = x_1/X$) so erhält man schließlich für x_1 :

$$A*x_1^3 + B*x_1^2 + C*x_1 + D = 0 \quad (a4.9.)$$

$$\text{wobei : } A = (X*Y)^{-2} * b_1*(2b_2+a_2) - X^{-1} * b_2*(2b_1+a_1)$$

$$B = (X*Y)^{-2} * (2b_2+a_2) +$$

$$X^{-1} * [Y^{-2}*b_1*(b_2+2) - b_2*(b_1+2)] - (2b_1+a_1)$$

$$C = Y^{-2} * [X^{-1}*(b_2+2) + b_1] - X^{-1}*b_2 - (b_1+2)$$

$$D = Y^{-2} - 1$$

Gleichung (a4.9.) ist analytisch lösbar. Es kann maximal drei verschiedene reelle Lösungen geben. Davon waren im hier gegebenen Fall zwei Lösungen negativ, also physikalisch sinnlos - siehe unten.

Über die Gleichungen (a4.2.) und (a4.1.) kann zu jedem Meßwert I_{Obs} ein Wert I_{kin} bestimmt werden. Dieser Wert verändert sich proportional zum Kristallvolumen - damit ist die relative Volumenänderung des Kristalles bekannt - $v(t)$ in Gleichung (24) auf Seite 43.

Das Produkt $p=(I_{\text{kin}}*\bar{T}*g)$ kann nach Gleichung (a4.4.) aus den x -Werten bestimmt werden. In Abschnitt 5.2.2. ist auf den Seiten 43ff beschrieben, wie die Ergebnisse weiter verwendet wurden.

Ein Zahlenbeispiel sei angegeben. Am Beginn der Messung bei 973 K wurde bestimmt :

$$I_{(300)} = 390(8), \quad I_{(006)} = 272(6) \quad + \quad V_{\text{Obs}} = 1.433$$

Mit $\lambda=0.92\text{\AA}$, $A=7.23\text{\AA}$, $C=7.396\text{\AA}$ und $V_{\text{kin}}=2.0$ ergibt sich :

$$a(300)=0.2823, \quad b(300)=0.1453, \quad a(006)=0.2306, \quad b(006)=0.1498$$

$$Y=0.7166 \quad X=3.2208$$

Für Gleichung (a4.9.) schreibt sich dann :

$$-0.01234*x_1^3 - 0.3876*x_1^2 - 0.6090*x_1 + 0.9474 = 0$$

Die Lösungen sind :

$$(a) \quad x_1=0.9584, \quad (b) \quad x_1=-2.707 \quad (c) \quad x_1=-29.66$$

Sinnvoll ist nur die Lösung (a). Nach den Gleichungen (a4.1.) und (a4.2.) resultiert :

$$y = 0.5639, \quad I_{\text{kin}} = 692 \quad \text{für den Reflex (300)}$$

$$y = 0.7870, \quad I_{\text{kin}} = 346 \quad \text{für den Reflex (006)}$$

Aus $x=0.9583$ ergibt sich nach (a4.4.) : $p(300)=5.9 \cdot 10^4 \text{ \AA}^3$.
 Es ist bekannt : $I_{\text{kin}}=140 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ und $\bar{T}=2100 \text{ \AA}$. Daraus erhält man einen Extinktionsparameter von $g=2000$. Dieses Ergebnis für den Beginn der Messung bei 973 K stimmt mit dem Ergebnis aus den Raumtemperatur-Daten N-22 trig. überein : dort wurde für denselben Kristall ein Wert von $g=2100(70)$ bestimmt. Das Resultat ist auch physikalisch vernünftig : Die Mosaikverteilung im Kristall wird mit einer Lorentzkurve mit der Halbwertsbreite $1/(\pi \cdot g)$ beschrieben. Hier ergibt sich die Mosaikbreite zu etwa 30 Winkelsekunden.

Professor Dr. H. Schulz hat mir das Thema dieser Arbeit vorgeschlagen. Er hat mir auch die Daten zugänglich gemacht, die dafür auszuwerten waren.

Ich danke ihm herzlich - dafür, und für alle Anregungen, Hinweise und Kritik, die er mir im Fortschreiten der Arbeit gegeben hat.

Herr Dr. G. Heger aus Karlsruhe hat mir die Originaldaten der Neutronenmessungen zur Verfügung gestellt. Gleichzeitig hat er mir ausführliche Informationen über die Messung und Hinweise zur Auswertung mit auf den Weg gegeben. Ich danke ihm sehr für sein Entgegenkommen.

Dank gebührt auch Herrn B. Maximov und allen Mitarbeitern am Max Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart, die daran beteiligt waren, die Röntgendaten zu messen.

Von vielen Mitarbeitern dieses Institutes habe ich Rat und Hilfe bekommen. Zwei möchte ich namentlich erwähnen : Herrn Dr. W. Steurer, der mir bereitwillig geholfen hat, wenn ich Probleme mit der Strukturanalyse oder dem Computer hatte, und Frau P. Böttcher, die alle Verwaltungs-Angelegenheiten fürsorglich für uns erledigt hat.

Ein großes Danke ! - ihnen und allen anderen Kollegen, deren Anteilnahme und Hilfe mich gefreut hat.

Lebenslauf von Andreas Belzner

1957 am 22.3.1957 in München geboren

1963 bis 1967 Besuch der Grundschule in Esting bei München

1967 bis 1976 Besuch des humanistischen Karls Gymnasiums
in München-Pasing

Juni 1976 Abitur an Karls Gymnasium.

Sept. 1976 bis
Dez. 1977 Zivildienst im Kreiskrankenhaus München-Pasing

Nov. 1977 bis
März 1983 Stipendiat der Studienstiftung des
Deutschen Volkes

Nov. 1977 Einschreibung als Student der Mineralogie
an der Ludwigs-Maximilians Universität München

Juli 1979 Diplom-Vorprüfung in Mineralogie

Feb. 1982 Diplom Hauptprüfung in Mineralogie
mit dem Kernfach Kristallographie

Juni 1982 bis
Jan. 1983 Diplomarbeit unter Betreuung von
Prof. Dr. H. Jagodzinski
Über Röntgenstreuung an oxidierten
Einkristallen von $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$

ab Mai 1983 als wissenschaftliche Hilfskraft am Institut
für Kristallographie der Universität München
angestellt

Mai 1983 bis
April 1985 wissenschaftliche Arbeit unter der Betreuung
von Prof. Dr. H. Jagodzinski über Mehrfach-
reflexion von Röntgenstrahlung in kinematisch
beugenden Kristallen.

Mai 1985 Aufnahme der Arbeit an der vorliegenden
Dissertation unter der Betreuung von
Prof. Dr. H. Schulz

